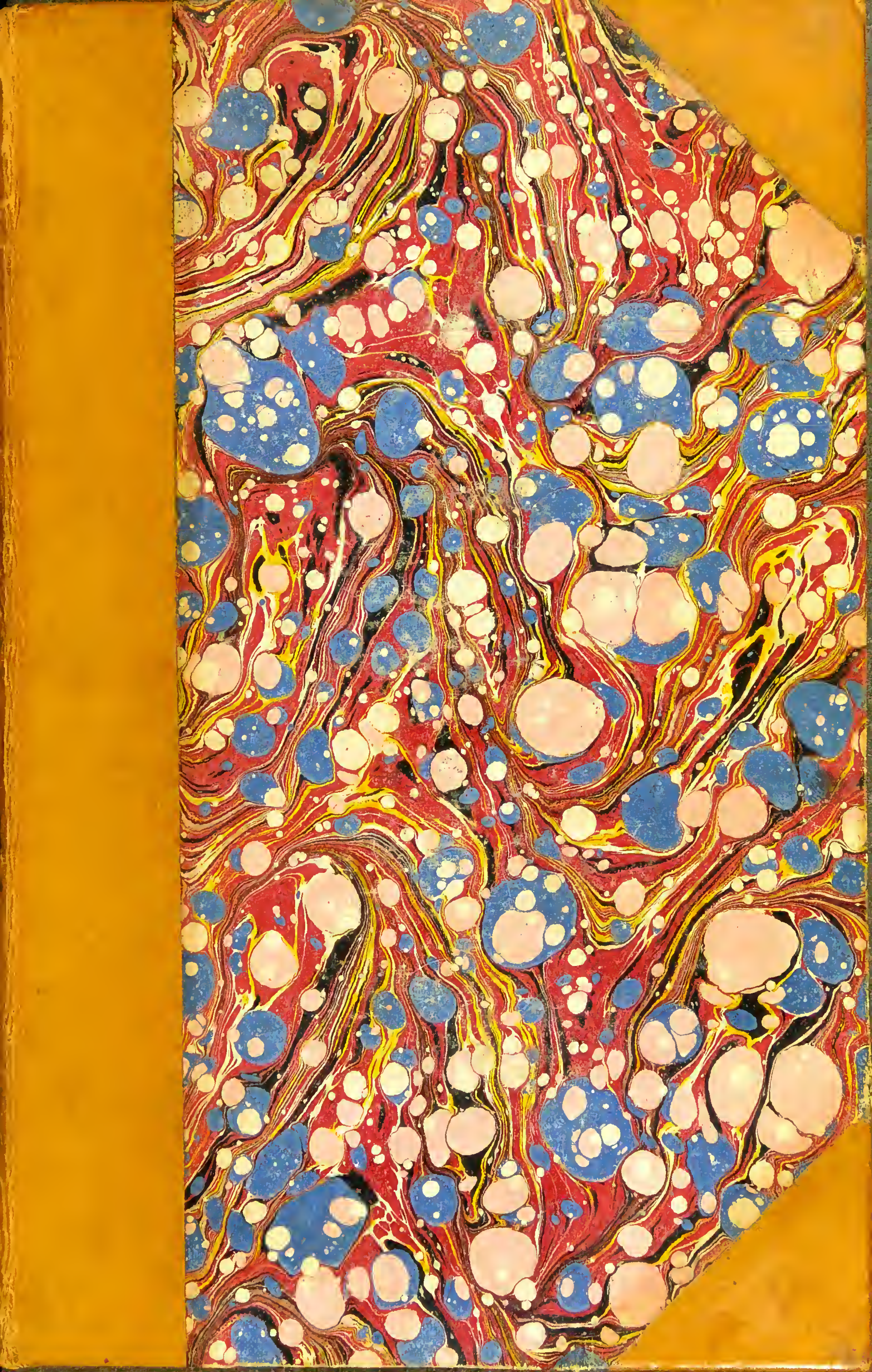


OO.5 I



BERICHT

ÜBER DIE

ENTWICKELUNG

DER

CHEMISCHEN INDUSTRIE

WÄHREND

DES LETZTEN JAHRZEHENDS.

BERICHT

ÜBER DIE

ENTWICKELUNG

DER

CHEMISCHEN INDUSTRIE

WÄHREND

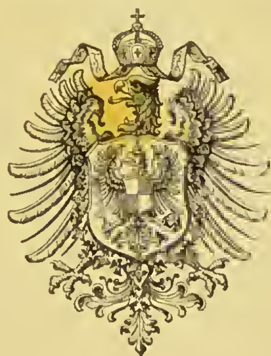
DES LETZTEN JAHRZEHENDS

IM

VEREIN MIT FREUNDEN UND FACHGENOSSEN

ERSTATTET VON

DR. A. W. HOFMANN,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.



Autorisirter Abdruck aus dem „Amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873."
Band III. Abtheilung I.

ERSTE HÄLFTE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1875.

INHALT ZUR ERSTEN HÄLFTE.

Dritte Gruppe.

Chemische Industrie.

Erste Abtheilung.

Metalloïde.

Zweite Abtheilung.

Metalle.

ANKÜNDIGUNG.

Der Bericht über die chemische Industrie stellt sich die Doppelaufgabe, einmal die Leistungen derselben zu verzeichnen, wie sie auf der Wiener Weltausstellung zur Anschauung gekommen sind, dann aber auch ein Bild der Fortschritte zu geben, welche das letztverflossene Decennium in den verschiedenen Zweigen dieser Industrie gebracht hat. Zu dem Ende hat sich der Herr Herausgeber mit Freunden und Fachgenossen vereinigt, welche sich in das reiche Material getheilt haben, um, ein Jeder in dem ihm besonders geläufigen Fache, über die neuere Entwickelung der angewandten Chemie zu berichten. Auf diese Weise ist eine Reihe von Monographien entstanden, welche die verschiedenen Zweige der chemischen Technik umfassen.

Dem vorliegenden ersten Hefte dieses Berichts, welches die Industrie der Metalloïde behandelt, werden noch zwei weitere Hefte folgen, das eine der Industrie der Metalle, das andere der Industrie der organischen Verbindungen sowie Aufsätzen vermischten Inhalts gewidmet.

Das zweite Heft, welches sich unter der Presse befindet, wird folgende Aufsätze enthalten:

Die Stassfurter Kaliindustrie	von Dr. A. Frank in *Stassfurt.*
Vorkommen und Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz	von demselben.
Ueber Kalidünger	von demselben.
Fabrikation der Potasche	von Dr. H. Grüneberg in *Kalk.*
Ueber die neuesten Fortschritte in der Ausnutzung der Mutterlaugen der Salzgärten	von Prof. A. Wurtz in *Paris.*
Die Sodaindustrie	von Prof. H. Landolt in *Aachen.*
Die Verwerthung der Sodarückstände (Regeneration des Schwefels und Darstellung des unterschwefligsauren Natriums)	von Dr. F. Tiemann in *Berlin.*
Ueber die Condensation der sauren Dämpfe chemischer Fabriken	von Dr. Angus Smith in *Manchester.*
Barium, Strontium, Calcium und Magnesium	von Dr. Rud. Biedermann in *Berlin.*
Mörtel und Cement	von Prof. Friedr. Knapp in *Braunschweig.*

Aluminiumfabrikation	von Prof. AD. WURTZ in *Paris.*
Industrie der Aluminiumverbindungen	von Dr. RUD. BIEDERMANN in *Berlin.*
Mittheilungen über Kryolith	von Dr. ALFRED BENZON in *Kopenhagen.*
Ueber die Entwickelung der Ultramarinfabrikation von 1862 bis 1873	von Dr. REINH. HOFFMANN in *Marienberg.*
Ueber den Einfluss der chemischen Forschung auf die Entwickelung der Porcellanindustrie	von Dr. C. SARNOW in *Berlin.*
Ueber die Fortschritte der Glasindustrie	von CAMILLO SCHULZE in *Ars an der Mosel.*
Ueber Chromverbindungen	von JUL. UPPENKAMP in *Berlin.*
Ueber Wolframverbindungen	von Dr. JUL. PHILIPP in *Berlin.*
Eisen	von Dr. AD. GURLT in *Bonn.*
Uranverbindungen	von Bergrath A. PATERA in *Wien.*
Manganverbindungen	von JOS. BENDIX in *Berlin.*
Nickel und Kobalt	von Dr. C. KÜNZEL in *Blasewitz.*
Kupfer	von Prof. BRUNO KERL in *Berlin.*
Zink und Cadmium	von Prof. C. F. STAHLSCHMIDT in *Aachen.*
Blei	von Prof. C. RAMMELSBERG in *Berlin.*
Silber	von demselben.
Quecksilber	von demselben.
Gold	von demselben.
Wismuth	von Prof. CLEMENS WINKLER in *Freiberg.*
Arsen	von demselben.
Antimon	von demselben.
Zinn	von THEODOR GOLDSCHMIDT in *Berlin.*
Platin und Platinmetalle	von Dr. JUL. PHILIPP in *Berlin.*
Seltene Metalle (Lithium, Cer, Titan, Zirconium, Molybdän, Vanadium, Thor)	von demselben.
Neue Quellen von Rohmaterialien für die chemische Industrie	von Prof. J. ROTH in *Berlin.*

Das dritte Heft wird enthalten:

Cellulose	von Dr. HUGO MÜLLER in *London.*
Stärke	von Dr. C. SCHEIBLER in *Berlin.*
Zucker	von demselben.
Spiritus	von Prof. C. MÄRCKER in *Halle.*
Alkoholpräparate	von Dr. A. BANNOW in *Wismar.*
Wein	von Prof. J. NESSLER in *Karlsruhe.*
Bier	von Prof. C. LINTNER in *Weihenstephan.*
Essigsäure	von Dr. G. KRÄMER in *Berlin.*

Organische Säuren	von Dr. R. Biedermann in *Berlin.*
Alkaloïde	von Dr. O. Hesse in *Stuttgart.*
Die Cultur der Chinarinde	von Julius Jobst in *Stuttgart.*
Industrie der Fettkörper	von Prof. K. Kraut in *Hannover.*
Glycerin	von demselben.
Producte der trockenen Destillation	von Dr. B. Hübner in *Zeitz.*
Holzdestillation	von Prof. R. Fresenius in *Wiesbaden* u. Dr. F. Rumpf in *Frankfurt a. M.*
Petroleum	von Dr. Lawrence Smith in *Louisville (Amerika).*
Leuchtgas	von Prof. Fr. Rüdorff in *Berlin.*
Benzol und Anilin	von Dr. C. A. Martius in *Berlin.*
Anilinfarbstoffe	vom Herausgeber.
Anthracen	von Dr. W. A. v. Dorp in *Berlin* und Dr. P. Rasenack in *Hamburg.*
Anthracenfarbstoffe (Alizarin)	von Prof. C. Gräbe in *Königsberg* und Prof. C. Liebermann in *Berlin.*
Phenolfarbstoffe	von Prof. H. Wichelhaus in *Berlin.*
Naphtalinfarbstoffe	von demselben.
Natürliche Farbstoffe	von Prof. E. Kopp in *Zürich.*
Dinte	von Dr. E. Jacobsen in *Berlin.*
Firnisse und Lacke	von demselben.
Albumin und Fibrin	von Prof. E. Kopp in *Zürich.*
Leim	von Dr. S. Marasse in *Berlin.*
Conservirung der Nahrungsmittel	von Prof. Alexand. Müller in *Berlin.*
Fleischextract	von Prof. M. v. Pettenkofer in *München.*
Desinfectionsmittel	von Prof. O. Liebreich in *Berlin.*
Chemische Waschanstalten	von Dr. E. Jacobsen in *Berlin.*
Fabrikation künstlicher Düngemittel	von Dr. W. Cohn-Martiniquefelde in *Berlin.*
Ueber den Einfluss der Chemie auf die Entwickelung der Photographie	von Prof. H. Vogel in *Berlin.*
Pharmacie	von Prof. H. v. Fehling in *Stuttgart.*
Parfümerie	von Dr. E. Jacobsen in *Berlin.*
Explosivstoffe	von Director F. Abel in *Woolwich.*
Rückblick	vom Herausgeber.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Dritte Gruppe.

Chemische Industrie.

Im

Verein mit Freunden und Fachgenossen

von

Dr. A. W. Hofmann,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Mit einem Rückblick auf die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends.

ERSTE ABTHEILUNG:

Metalloïde.

Die Elemente des Wassers.

Von

Dr. Alphons Oppenheim,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Sauerstoff.

Wie die Entwickelung des menschlichen Lebens, so ist die einer jeden chemischen Industrie an den Sauerstoff geknüpft. Direct oder indirect tritt derselbe in jede Fabrikationsthätigkeit ein, und mit gleicher Nothwendigkeit entlehnen ihn Leben und Technik der unerschöpflichen Quelle alles Daseins, der Atmosphäre. — Ferner hat keine Entdeckung eine grössere culturgeschichtliche Bedeutung, als die der materiellen Natur der Luft und jene andere, deren hundertjähriges Gedächtniss in das laufende Jahr fällt [1]), die Entdeckung ihres wesentlichsten Bestandtheils, des Sauerstoffgases. Ihnen verdankt auch die chemische Industrie ihre rationelle Grundlage und die Möglichkeit ihres Aufschwunges, und also sind Existenz sowohl wie Fortschritt der Technik an dasselbe Element gebunden. Was sind verglichen mit diesen unermesslichen Diensten die Vortheile, welche das reine Sauerstoffgas durch directe Anwendung der Industrie gebracht hat? Die Antwort auf diese Frage vorzubereiten ist die Aufgabe der folgenden Zeilen, und da bisher Ausstellungsberichte oder Lehrbücher dieselbe nicht zusammenhängend behandelt haben, dürfen wir auch zeitlich über die Grenzen dieses Berichtes hinausgehen.

Lavoisier, in ihrem ganzen Umfange die Bedeutung des Sauerstoffes zuerst erkennend, that auch für seine technische Verwendung den

---

[1]) „On the first of August 1774 I endeavoured to extract air from mercurius praecipitatus per se." Joseph Priestley, Experiments and observations on air. II, 106.

Für Scheele's 1777 veröffentlichte, vor oder um 1775 gemachte Entdeckung lässt sich bekanntlich das Datum nicht näher fixiren. Vergl. Kopp, Geschichte der Chemie III, 200 und 204.

ersten erfolgreichen Schritt. „Es ist selbstverständlich," schreibt er [1]), „dass die atmosphärische Luft nicht am geeignetsten ist, die Wirkung des Feuers zu erhöhen; dass, wenn man durch den Blasebalg einen Luftstrom auf glühende Kohlen leitet, drei (!) Theile schädlichen oder doch unnützen Gases auf einen Theil der nützlichen Luftart zugeführt werden, und dass daher, wenn man die letztere im reinen Zustande für die Verbrennung verwenden könnte, die Wirkung des Feuers bedeutend erhöht würde. Dieser Gedanke hat sich zweifelsohne sehr vielen Personen vor mir aufgedrängt, und ich höre selbst, dass der berühmte Berliner Chemiker Herr Achard schon Anwendungen davon gemacht hat [2]); aber es bleibt übrig, einen bequemen und wohlfeilen Apparat dafür zu construiren." Als solchen benutzte Lavoisier zuerst thierische Blasen, die mit Röhren und Hähnen versehen waren. „Ich machte nun," fuhr er fort, „mit einem Messer in ein grosses Stück Kohle ein Loch von 3 bis 4 Linien Tiefe und legte 6 Gran Platin hinein, entzündete die Kohle mit dem Löthrohr an der Emaillirlampe, öffnete den Hahn meines Apparats und blies die reine Lebensluft in die Höhlung. Die Kohle verbrannte sehr rasch mit Detonation, wie sie der schmelzende Salpeter hervorbringt, und mit blendender Helligkeit, und in wenigen Augenblicken war das Platin zu Körnern geschmolzen, die sich bald zu einer Kugel vereinigten. Die Schmelzung gelang gleichmässig, ob man das gewöhnliche Platin des Handels oder solches anwandte, dem vorher durch den Magneten die magnetischen Theile entzogen waren. Bis jetzt hat man bekanntlich das Platin niemals zu schmelzen vermocht." Lavoisier verbesserte nun seinen Apparat noch in demselben Jahre [3]) gemeinschaftlich mit Meusnier und erhielt so einen Gasometer, welcher aus zwei Kasten bestand, im kleinen Maassstabe sehr ähnlich den wohlbekannten Reservoirs, welche die Gasanstalten noch heute zur Aufbewahrung des Leuchtgases benutzen. Saron hatte zu jener Zeit zwei Löthrohre (*chalumeaux*) construirt, von denen eines Sauerstoff, eines Wasserstoff lieferte. Mit ihrer Hilfe gelang es Lavoisier nicht, Platin zu schmelzen [4]). Aber schon damals hoffte er mit Saron gemeinsam ein

[1]) Mémoire sur un moyen d'augmenter considérablement l'action du feu et de la chaleur dans les opérations chimiques (1782). Oeuvres de Lavoisier II, 425.

[2]) Die angezogene Arbeit Achard's findet sich in den Memoiren der Berliner Akademie von 1779 unter dem Titel: Sur un nouveau moyen de produire avec une très petite quantité de charbons une chaleur égale à celle qu'on peut produire par des verres et des miroirs ardents d'une grandeur considérable. Achard zersetzte Salpeter durch Erhitzen in einer irdenen Retorte und liess die so erhaltene „dephlogistisirte Luft" in einen Blasebalg treten. Dieser führte sie einem Kohlenofen zu, in welchem eiserne Nägel in einem hessischen Tiegel rasch in Fluss geriethen. Auch meinte er durch Zuleiten des so erzeugten Gases in schlecht ventilirte Zimmer die Luft in denselben zu „dephlogistisiren".

[3]) Lavoisier, Oeuvres II, 432 ff. [4]) Lavoisier, Oeuvres II, 430.

verbessertes Löthrohr zu construiren, in welchem der Sauerstoff den Wasserstoff umgebe, und so entwickelte sich der Plan zu dem Knallgasgebläse, welches seither in der Platinindustrie und der Bleilöthung so wesentliche Dienste geleistet hat.

Die Anwendung des Sauerstoffes zum Schmelzen des Platins ruhte, bis Deville und Debray 1857 bis 1859 und in den folgenden Jahren ihre ausgezeichneten Untersuchungen[1] über die Platinmetalle veröffentlichten und die Platinschmelzung in die Industrie einführten. Die Selbstlöthung des Platins und die Herstellung geschmolzener Barren ward im grossartigen Maassstabe zuerst von Johnson, Mathey & Co. in London, in Deutschland auch von Heraeus in Hanau fabrikmässig ausgeführt.

Debray's und Deville's Versuche hatten vor Allem die Auffindung eines widerstandfähigen Materials zur Folge, um Oefen und Tiegel daraus zu formen. Als solches bot sich ihnen der Aetzkalk dar, welcher noch den ferneren Vortheil hatte, die Hitze möglichst vollständig zurückzuhalten. Ferner vermehrten sie die Hitze dadurch, dass sie die Flamme von oben direct auf die Oberfläche des Metalles leiteten und bestimmten die theoretisch und praktisch nothwendige Menge von Sauerstoff und Wasserstoff dahin, dass, um 2 Kg Platin zu schmelzen nach der Rechnung 55 l Sauerstoff und 110 l Wasserstoff erforderlich seien, während wirklich mehr als 1 Kg damit geschmolzen wird, so dass (ein sehr günstiges Resultat) nicht 50 p.C. der erzeugten Wärme verloren gehe. Für die Geschichte der Sauerstoffindustrie aber waren ihre Versuche von grosser Wichtigkeit, weil sie die Veranlassung gaben, den Preis der Darstellungsmethoden zu vergleichen und nach wohlfeileren Wegen zu suchen. Wir können dieselben eintheilen in chemische und in mechanische und die chemischen wiederum in unterbrochene und continuirliche Processe. — Bis um diese Zeit waren folgende Darstellungsweisen üblich gewesen oder vorgeschlagen worden: zunächst die älteste Methode Priestley's, das Erhitzen von Quecksilberoxyd, selbstverständlich die kostspieligste und für die Technik am wenigsten geeignete, dann Scheele's Methode, Behandeln von Braunstein mit Schwefelsäure, die schwefelsaures Manganoxydul und Sauerstoff liefert, und für Darstellungen im Grossen seit Berthier's Untersuchungen (1822) durch einfaches Glühen von Braunstein verdrängt wurde; endlich das Erhitzen des chlorsauren Kaliums. Die letztere hat sich für Darstellungen im Laboratorium trotz ihrer Kostspieligkeit eingebürgert, weil sie bequem ist und geringe Wärmezufuhr verlangt,

[1]) Deville und Debray 1859, Ann. chim. phys. [3] LVI, 385, Dingl. pol. J. CLIV, 130, 199, 287, 383; im Auszug Ann. Chem. Pharm. CXIV, 78. In gedrängter Darstellung finden sich besonders die über die Herstellung hoher Temperaturen gewonnenen Resultate in Debray, Sur la production des températures élevées et sur la fusion du platine, in den Leçons de Chimie professées en 1861. Paris, Hachette 1862.

obgleich nicht selten bei zu stürmischer Entwickelung Explosionen durch sie veranlasst worden sind. Man hat wiederholt vorgeschlagen, um diesem Uebelstande vorzubeugen, dem chlorsauren Kalium Braunstein beizumengen. Neuere Unfälle, besonders eine furchtbare Explosion in einem pharmaceutischen Laboratorium zu Paris, veranlassten Debray und Bourgoin[1]), das zu ihrer Verhütung in Deville's Laboratorium gebräuchliche Verfahren zu veröffentlichen: Braunstein oder das leichter rein zu erhaltende rothe Oxyduloxyd, Mn_3O_4, soll dem chlorsauren Kalium in gleicher Gewichtsmenge hinzugefügt, und das eiserne Gefäss in einem mit Kohle gefüllten Ofen so erhitzt werden, dass das Feuer von oben entzündet wird. Schwarz[2]) veröffentlichte ebenfalls Unglücksfälle, die durch Anwendung mit Kienruss verfälschten Braunsteins und durch Versehen veranlasst worden sind, indem z. B. Schwefelantimon mit Braunstein verwechselt ward, und er empfahl deshalb gewiss mit Recht, Gemenge für Sauerstoffentwickelung vorher durch Erhitzen auf dem Platinblech zu prüfen. Münck[3]) schlug vor, statt des Braunsteins Eisenoxyd zuzusetzen, welches leichter erkennbar sei.

Scheele's Darstellung aus Braunstein und Schwefelsäure hat den Nachtheil, dass Glasgefässe durch das erstarrende schwefelsaure Manganoxydul sehr leicht gesprengt werden. Dies zu verhüten hat R. Wagner[4]) vorgeschlagen, die Schwefelsäure durch saures schwefelsaures Natrium zu ersetzen. So entsteht ein leicht schmelzbares Doppelsalz, das beim Erkalten die Retorten nicht zerbricht. Reines Mangansuperoxyd entwickelt bei dieser Behandlung 18 p.C., beim Glühen, wobei es in Sesquioxyd übergeht, nur 12 p.C. Sauerstoff. Dennoch ist die letztere Methode die wohlfeilere. Deville und Debray[5]) berechnen die Kosten derselben je nach dem Ursprung des Braunsteins, wie folgt:

100 Kg Braunstein von	kosten	Preis von 1 cbm O
Romanèche	10 Frcs.	4·86 Frcs.
Spanien	16 „	3·45 „
Pyrenäen	18 „	3·86 „
Giessen	27 „	4·87 „
Italien	40 „	5·98 „

Der geringe Werth des zurückbleibenden eisenhaltigen und deshalb für die Glasindustrie unbrauchbaren Sesquioxydes ist dabei nicht berücksichtigt. Die Berechnung stammt aus der Zeit, als die Wiederbelebung des Braunsteines ein ungelöstes Problem war. Schwankt

---

[1]) Debray und Bourgoin, Ber. Chem. Ges. 1870, 240. [2]) Schwarz, Breslauer Gewerbeblatt 1865, Nro. 7, Polyt. Centralbl. 1865, 12. [3]) Münck, Pohl's Lehrb. d. Technol. Wien 1865, 186. [4]) Wagn. Jahresber. 1866, 198. [5]) Deville und Debray, Compt. rend. LI, 822, Dingl. pol. J. CLIX, 50, im Auszuge Ann. Chem. Pharm. CXVII, 295.

somit der Preis des aus Braunstein gewonnenen Sauerstoffes zwischen 3·45 und 5·98 Frcs., so ist derselbe um mehr als die Hälfte wohlfeiler, als der aus chlorsaurem Kalium gewonnene, für welchen nach Dupré [1]) die Herstellungskosten 10 Frcs. betragen.

Als einer viel wohlfeileren Quelle wandten sich nun Deville und Debray der Schwefelsäure zu, die bei hoher Temperatur in Wasser, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff zerfällt [2]). Retorten von 5 l Inhalt von schwer schmelzbarem Glas werden theilweise mit dünnem Platinblech — oder auch mit Ziegelstücken — gefüllt und zur Rothgluth erhitzt, während Schwefelsäure in einem dünnen Strahl einfliesst. Die entweichenden Gase werden durch Kühlvorrichtungen, um Schwefelsäure zu condensiren, und durch Wasser geleitet, um das schwefligsaure Gas zu entfernen. So wurden aus 2·436 Kg Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1·827 240 l Sauerstoff erhalten, und der Preis auf einen Franc pr. cbm festgestellt. Bei seiner Anwendung stellten sich die Kosten der Schmelzung von 1 Kg Platin auf 20 bis 30 Centimes.

Nach einer Notiz von Moigno [3]) stellte die Firma José de Susini & Co. im Jahre 1867 zu Paris auf die beschriebene Weise Sauerstoff zu dem Herstellungspreise von 0·85 Frcs. pr. cbm dar, indem sie die schweflige Säure in Schwefelsäure zurückverwandelte.

Statt der Säure selbst schlugen Deville und Debray auch vor Zinksulfat zu verwenden. 100 Kg des wasserfreien Salzes lieferten ihnen 6·8 cbm Sauerstoff (also bei Weitem mehr als der beste Braunstein), 22 Kg Schwefligsäuregas und 51 Kg Zinkoxyd.

Bemerkenswerth ist Wagner's Angabe [4]), dass im Jahre 1867 beide Methoden in Deville's Laboratorium selbst nicht zur Ausführung gelangten, vielleicht weil die entstandene schweflige Säure ihre Ausführung complicirt. In der That ist auch die Industrie seither über dieselben hinausgegangen. Als Versuch dazu ist zunächst das Verfahren Archereau's [5]) zu erwähnen, die Schwefelsäure in ihrer wohlfeilsten Verbindung, dem Gyps, zu verwenden. Er behauptete, durch Glühen des gepulverten Gypses mit Sand Calciumsilicat zu erzeugen, während schweflige Säure frei werde, die er (wie auch Susini) unter einem Druck von 3 Atmosphären grösstentheils verdichtete und theilweise durch Kalkmilch entfernte. Eine in Paris hierauf gegründete Industrie war nur von kurzem Bestande [6]). Offenbar ist die erforderliche sehr hohe Temperatur ein Hinderniss. Wohl die älteste aller Sauerstoffquellen, der Salpeter, hatte bis dahin sich der Darstellung des Gases durch zwei Uebelstände entzogen. Einmal wird dabei viel Stickstoff beigemengt erhalten, und zweitens fällt die zur Zersetzung nöthige Temperatur für die Herstellungs-

[1]) Dupré, Compt. rend. LV, 736. [2]) Deville und Debray, Compt. rend. LI, 822, Dingl. pol. J. CLIX, 50, im Ausz. Ann. Chem. Pharm. CXVII, 295. [3]) Moigno, Mondes 1867, p. 494. [4]) Wagn., Jahresber. 1867, 216. [5]) Archereau, Dingl. pol. J. CLXXVIII, 57. [6]) Wagn. Jahresber. 1867, 215.

kosten störend ins Gewicht. Den letzteren Umstand hat Webster[1]) gehoben, indem er dem Salpeter Zinkoxyd zusetzte. 20 Pfd. Natronsalpeter und 4 Pfd. rohes Zinkoxyd lieferten ihm 94·676 Cubikfuss eines Gemenges von 59 p.C. Sauerstoff und 41 p.C. Stickstoff, während vorwaltend Zinkoxyd und Aetznatron zurückbleibt. Die Kosten des in diesem für viele Zwecke nützlichen Gemenge enthaltenen Sauerstoffs betragen, ohne dass die Verwerthung des festen Rückstandes in Betracht gezogen wird[2]) pr. cbm 2·32, bei Verwerthung des Rückstandes 0·78 Frcs.

Bei allen diesen Methoden ist eine der leitenden Ideen der modernen Industrie nicht zum Ausdruck gekommen, nämlich die Regeneration der Rückstände. Die folgenden Vorschläge sind darin glücklicher und darum theilweise auch erfolgreicher gewesen. Den Sauerstoff der Atmosphäre an einen Sauerstoffträger chemisch binden, der leicht das gebundene Gas wieder entlässt und immer wieder im Stande ist, neue Mengen von Sauerstoff aufzunehmen und abzugeben, wie es im Quecksilberoxyd das Quecksilber thut, das ist die Aufgabe, deren Lösung in den letzten Jahren gelungen ist. Schon 1829 fand Dingler d. j.[3]), dass sowohl Kupferoxyd wie die Superoxyde von Kobalt und Nickel mit überschüssigem Chlorkalk Sauerstoffgas entwickeln und ihn dadurch in Chlorcalcium verwandeln. Im Jahre 1845 hat dann Mitscherlich[4]) ausgesprochen, dass auch verschiedene andere Metalloxyde: Mangansuperoxyd, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd u. s. w., zu einer Chlorkalklösung gesetzt, eine reichliche Sauerstoffentwickelung verursachen. 1865 erneute Th. Fleitmann[5]) diese Beobachtungen in Bezug auf das frisch bereitete Kobaltsesquioxyd, von dem geringe Spuren genügen, um eine concentrirte Chlorkalklösung vollständig in Chlorcalcium und Sauerstoff zu zersetzen. Er empfahl zur praktischen Verwerthung eine möglichst concentrirte und um Schäumen zu vermeiden durch Filtriren oder Absetzen geklärte Chlorkalklösung mit 0·1 bis 0·5 p.C. ihres Gehaltes an Kobaltsesquioxyd auf 70 bis 80° zu erwärmen. Bei Anwendung von 35procentigem Chlorkalk erhielt er das 25- bis 30fache Volumen der Lösung an Sauerstoffgas in regelmässigem Strom; und andere Beobachter, unter Anderen F. Varrentrapp[6]), bestätigten diese Resultate und empfahlen ihre industrielle Verwerthung. Das Kobaltsesquioxyd braucht nicht fertig gebildet zugesetzt zu werden. Irgend ein Kobaltsalz in Lösung leistet denselben Dienst, und das angewandte oder entstandene Sesquioxyd setzt sich leicht zu Boden und kann für neue Operationen immer wieder benutzt werden.

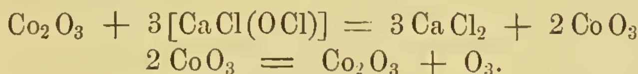
Eben deshalb bietet ein wohlfeileres Oxyd, etwa Kupferoxyd,

---

[1]) Pepper, Chemical News 1862, 218. [2]) Dupré, Compt. rend. LV, 736. [3]) Dingl. pol. J. XXVI, 231. [4]) Mitscherlich, Pogg. Ann. LVIII, 471. [5]) Fleitmann, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 64. [6]) Varrentrapp, Mittheilungen f. d. Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1865—1866, 72.

welches Böttger [1]) vorschlägt, wenig Vortheil dar, um so weniger als die Zersetzungstemperatur bei seiner Anwendung eine höhere ist [2]). Die lästige Mühe, eine klare Chlorkalklösung herzustellen, lässt sich umgehen, wenn man, wie Stolba [3]) gefunden, der trüben Lösung einige erbsengrosse Stückchen Paraffin hinzufügt. Die dünne Oelschicht auf der Oberfläche verhindert das Schäumen. Noch ein Uebelstand blieb zu besiegen übrig. Der Chlorkalk erfordert beträchtliche Wassermengen zu seiner Lösung, und man hatte daher grosse Gefässe für die Entwickelung mässiger Mengen Sauerstoffs nöthig. A. Winkler [4]) umging deshalb den Chlorkalk, indem er eine dicke Kalkmilch mit etwas Kobaltsalz anwandte und dieselbe mit Chlor behandelte. Durch diese Modification wird aus demselben Gefäss eine grössere Menge Sauerstoff entwickelt, und man läuft nicht Gefahr, durch Ueberschäumen belästigt zu werden.

Die Rolle, welche in diesen Methoden das Metalloxyd spielt, ist leicht verständlich. Es dient als Sauerstoffträger, indem es abwechselnd in eine höhere, leicht zersetzliche Oxydationsstufe übergeht und rückwärts in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird. Die unterchlorige Säure des Chlorkalks verwandelt das Kobaltsesquioxyd in die unbeständige Kobaltsäure, welche in demselben Augenblicke in Sauerstoff und Sesquioxyd zerfällt:



$$Co_2O_3 + 3[CaCl(OCl)] = 3\,CaCl_2 + 2\,CoO_3$$
$$2\,CoO_3 = Co_2O_3 + O_3.$$

Somit ist ein Theil der oben gestellten Aufgabe in schöner Weise gelöst, und man bildet durch die Sauerstoffentwickelung selbst den Sauerstoffentwickler zurück; allein der Sauerstoff wird nicht der Atmosphäre, sondern dem Kalk entnommen. Die entstehende Chlorcalciumlösung muss entfernt und durch Kalkmilch ersetzt werden. Der Process ist darum kein continuirlicher und nach dieser Seite hin war deshalb noch eine ökonomische Vereinfachung desselben möglich.

Auch diese ist gefunden worden und zwar durch Versuche, die uns von den Operationen auf nassem Wege zu denen auf trocknem Wege zurückführen. Seit 1851 [5]) hat Boussingault den Baryt als Sauerstoffträger in Anwendung gebracht, der in Porzellanröhren zur Rothgluth erhitzt und mit kohlensäurefreier feuchter Luft behandelt ward, die ihn so in Baryumsuperoxyd verwandelte. Durch einen Strom von Wasserdampf wird daraus Barythydrat zurückgebildet und Sauerstoff frei. Ein Zusatz von Kalk oder Magnesia verhindert das Zusammenfritten der Masse, und 75 g Baryt liefern so bei jeder Operation 4 bis 5 l Sauerstoff.

---

[1]) Böttger, J. pr. Chem. XCV, 375. [2]) Reinsch, N. Jahrb. Pharm. XXIV, 94, Zeitschr. Chem. 1866, 31. [3]) Stolba, J. pr. Chem. XCVII, 309. [4]) A. Winkler, J. pr. Chem. XCVIII, 340. [5]) Boussingault, Compt. rend. XXXII, 261 et 821. J. pr. Chem. LII, 480 u. LIII, 313. Dingl. pol. J. CXX, 120 u. 416, im Auszug Ann. Chem. Pharm. XXC, 230 u. 231; ausführlich Ann. Chim. Phys. [3] XXXV, 5.

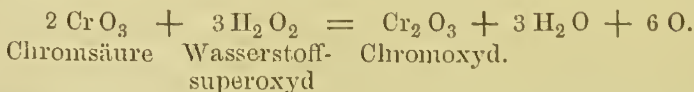
Gondolo[1]) verbesserte diese Methode 1868, indem er die Porcellanröhren durch eiserne ersetzte, welche, innerlich durch Magnesia, äusserlich durch Asbest geschützt, in passenden Oefen lagen, deren Temperatur durch Schieberegister regulirt wurde, und indem er ferner dem Baryt ausser Kalk und Magnesia etwas mangansaures Kalium hinzusetzte. So konnten mit demselben Rohr 122 abwechselnde Oxydationen und Desoxydationen ausgeführt werden. Sei es die hohe Temperatur, seien es andere Umstände, welche der industriellen Anwendung dieser Methode hindernd im Wege gestanden haben, sie hat bis jetzt in der Praxis keinen Eingang gefunden, jedenfalls aber hat sie den Weg zu endlichen Erfolgen gebahnt[2]).

Man wurde aufmerksam auf leichter erregbare Sauerstoffträger als der Baryt es ist und lenkte zunächst den Blick auf die Kupferchloride. Ihre Eigenschaft, an der Luft leicht in Oxychloride von verschiedener Zusammensetzung überzugehen, liegt der Fabrikation einer altbekannten Malerfarbe, des Braunschweiger Grüns, zu Grunde. Die Einwirkung der Salzsäure auf Kupferoxychloride schlug Vogel 1855 als Quelle der Chlorgewinnung vor[3]). Mallet[4]) studirte diese Substanzen näher und gründete 1867 und 1868 auf sie ein Verfahren der industriellen Chlor- und Sauerstoffgewinnung. Er fand, dass Kupferchlorür durch einen Dampfstrom bei 100 bis 200° in Oxychlorid verwandelt wird, welches durch Salzsäure sofort in freies Chlor und Chlorid übergeht, durch Erhitzen auf nur 400° aber allen Sauerstoff abgiebt. 1 Kg Kupferchlorür lieferte 28 bis 30 l Sauerstoffgas. Bei Versuchen im Grossen konnten in einer Operation aus 100 Kg Kupferchlorür 3 bis 3½ cbm Sauerstoff oder 6 bis 7 cbm Chlor gewonnen werden. Da solcher Operationen vier bis fünf täglich ausführbar sind, können mit 200 bis 300 Kg Kupferoxychlorid 15 bis 18 cbm Sauerstoff täglich gewonnen werden. Der dazu dienende Apparat besteht aus rotirenden gusseisernen und mit Thon gefütterten Retorten, welche das Kupferchlorür mit ⅓ Sand oder Kaolin gemengt enthalten, um seine Schmelzbarkeit zu vermindern. In Köln ward diese Methode 1871 ausgeführt[5]). Eine Gesellschaft, die sich zu ihrer Ver-

---

[1]) Gondolo, Compt. rend. LXVI, 488.

[2]) Für Laboratoriumszwecke hat Robbin (Pogg. Ann. CXXII, 256) das Bariumsuperoxyd in anderer Form verwendet. Er empfiehlt ein Gemisch von chromsaurem Kalium (1 Mol.) und Bariumsuperoxyd (3 Mol.) mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen, um so eine allerdings kostspielige, aber sehr regelmässige und reichliche Sauerstoffquelle zu erhalten. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



$$2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 6\,O.$$

Chromsäure Wasserstoff-superoxyd Chromoxyd.

[3]) Vogel, Wagn. Jahresber. 1861, 177. [4]) Mallet, Compt. rend. LXIV, 286 und LXVI, 349. [5]) Philipps, Der Sauerstoff. Berlin 1871, 22.

werthung bildete, bestand in Paris nur kurze Zeit[1]), vermuthlich weil ein ähnliches Verfahren das oben beschriebene bald verdrängte.

Es ist dies die Methode, welche seit 1867[2]) der ideenreiche Erfinder Tessié du Motay ausgebildet hat. Derselben liegen als Sauerstoffträger der Braunstein, als Operationsbasis die folgenden Reactionen zu Grunde. Natriumhydrat geht, wie Mitscherlich gefunden, mit Braunstein und Luft bei dunkler Rothgluth in mangansaures Natrium und Wasser über: $4 NaOH + 2 MnO_2 + 2 O = 2 Na_2MnO_4 + 2 H_2O$, und mangansaures Natrium zerfällt bei derselben Temperatur im überhitzten trocknen Dampfstrom wieder in Natriumhydrat, Mangansesquioxyd und freien Sauerstoff: $2 Na_2MnO_4 + 2 H_2O = 4 NaOH + Mn_2O_3 + 3 O$. Es handelt sich nur darum, die überhitzte Luft vorher von Kohlensäure zu befreien, um ein immerwährend wirksames Gemenge zu behalten. Diese Methode ist, vielfach geprüft, bewährt gefunden und seither in Comines bei Lille, in Pantin bei Paris, in New-York, in Brüssel und in Wien im Grossen angewendet worden. Bothe[3]) berichtet, dass eine Schmelze aus 60 Theilen trocknem kohlensaurem Natrium mit 40 Theilen 95procentigem Mangansuperoxyd der Analyse nach 74·62 mangansaures Natrium enthielt, und dass 40 Kg dieser Substanz, welche der Berechnung nach 2036 cbdm Sauerstoffgas geben sollte, ihm wirklich 1800 cbdm oder 90 p.C. der theoretischen Ausbeute lieferte. Er empfahl das Verfahren als leicht ausführbar. Die genauesten Nachrichten über dasselbe hat Pourcel[4]) gegeben. Nach ihm wendet Tessié du Motay als Retorten gusseiserne Ellipsoide an, die horizontal neben einander liegen und parallel ihrer Achse durch einen Rost in zwei ungleiche Abtheilungen getheilt sind. Ueber dem Rost sind in jeder Retorte 350 Kg mangansaures Natron, resp. das reducirte Gemenge von Natron und Braunstein, so ausgebreitet, dass seine Dicke 0·60 m beträgt und der leere Raum über und unter der Masse möglichst unbeträchtlich ist. In Comines, wo fünf derartige Retorten zur Anwendung kommen, betrug die tägliche Production 140 cbm Sauerstoff mit einem Aufwand von 450 Kg Kohle zur Heizung der Retorte und 150 Kg für die Dampfmaschine. Die Luft wird mittelst eines Gebläses unter einem Druck von 3 bis 4 cm Quecksilbersäule durch ein Blechgefäss mit Aetzkalk geleitet und darauf von oben in die Retorte geführt. Die richtige Temperatur der letzteren kann durch ein mit einem eisernen Stopfer verschliessbares Loch beobachtet werden. Die Luft giebt hierbei nur etwa die Hälfte ihres Sauerstoffes ab, so dass für 1 Vol. Sauerstoff 10 Vol. Luft durchgeführt werden müssen, deren Rückstand in die

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1867, 215. [2]) Tessié du Motay, Institut 1868, 48. Dingl. pol. J. CXXCVI, 230. [3]) Bothe, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. 1867, 334. [4]) Pourcel, Mémoires de la Société des Ingénieurs Civils. Paris 1873.

Atmosphäre entweicht[1]). Ist nach 5 Minuten die Wiederbelebung der reducirten Schmelze vollendet, so wird mit Hilfe eines dreifach durchbohrten Hahns der Luftstrom unterbrochen und 5 Minuten lang überhitzter Dampf übergeleitet, während gleich darauf das unterhalb des Rostes austretende Gas in Condensatoren übergeführt wird. Hier befreit ein herabfallender feiner Regen kalten Wassers den Sauerstoff vom Dampf und er tritt unter dem Druck einer 8 bis 10 cm hohen Wassersäule in den Gasometer ein. So wechseln Reduction und Oxydation in 5 Minuten langen Intervallen mit einander ab. Erst nach sechs Stunden ist man genöthigt, zur vollständigen Wiederbelebung der Schmelze eine Stunde lang atmosphärische Luft darüber zu leiten: denn die Menge des gelieferten Sauerstoffs sinkt in fünf bis sechs Stunden auf die Hälfte oder selbst ein Drittel der ursprünglichen Menge herab. Das Spiel der Hähne wird in Wien durch einen automotorischen Apparat geleitet. Je länger man Wasserdampf einführt und so die Retorten von Luft befreit, bevor die Communication mit dem Gasometer geöffnet wird, um so reiner wird der Sauerstoff; eine halbe Minute genügt, um nur 15 p.C. Stickstoff übrig zu behalten, wenn der schädliche Raum in der Retorte möglichst klein gehalten wird. Soll, was leicht möglich ist, der Stickstoff auf 4 p.C. heruntergedrückt werden, so wird um so mehr Sauerstoff geopfert. Um sich zu vergewissern, dass die Stickstoffmenge aus den Grenzwerthen 15 und 10 p.C., die sich als praktisch bewährt haben, nicht herausgeht, nimmt man in graduirten Röhren Proben am Gasometer oder Condensator und lässt den Sauerstoff durch bestimmte Mengen Kali und Pyrogallussäure absorbiren, eine Reaction, die auch in ungeübten Händen rasche und genaue Resultate giebt.

Da jede Abkühlung der Retorte unter dunkle Rothgluth die Ausbeute vermindert, trägt man Sorge, sowohl die Luft wie den Dampf auf etwa 300° zu erwärmen. In Pantin, wo mehrere Gruppen von je 10 Retorten aufgestellt sind, dienen zwei derselben mit Bimsstein gefüllt, um die Luft und den Dampf vorzuwärmen.

Die Zusammensetzung der Schmelze entspricht 2 Mol. $NaOH$, 1 Mol. MnO_2 und dem Fünftel eines Mol. Kupferoxyd, welches nur dazu dient, die Masse zu zertheilen und sie dem Einfluss des Dampfes und der Luft zugänglicher zu machen. Das Mangansuperoxyd wird in Comines aus Chlorrückständen auf den bekannten Wegen regenerirt und ist fast rein. Sein Verkaufspreis, für den Pantin es bezieht, beträgt 2 Frcs. pr. Kg. Der hohe Preis dieser Basis der Industrie ist unwesentlich, da sie unausgesetzt dient, um so länger, je sorgfältiger die Luft von Kohlensäure freigehalten wird. Wenn durch eine unausbleibliche Unterbrechung der Fabrikation die Masse atmosphärische Kohlen-

[1]) Neuerdings hat Tessié du Motay versucht, den frei werdenden Stickstoff in ökonomischer Weise zuerst in Stickstofftitan und darauf in Ammoniak überzuführen.

säure angezogen haben sollte, genügt es, sie rothglühend zu machen und so lange Wasserdampf darüber zu leiten, bis der austretende Dampf Kalkwasser nicht mehr trübt. Darauf wird bei erhöhter Hitze Luft übergeführt, um die Masse in ihrer ursprünglichen Wirksamkeit wieder herzustellen. — Die mittlere Dauer einer Retorte soll ein Jahr betragen.

Tessié du Motay's Verfahren liefert den Cubikmeter 90procentigen Sauerstoffs zu 15 bis 30 Centimen [1]) oder nach den in Wien gewonnenen Erfahrungen nach Kuppelwieser [2]) 1000 Cubikfuss zu 3 fl., ein Preis, der mit der letztgenannten Zahl übereinstimmt und also den des Leuchtgases kaum übersteigt. Wir dürfen in diesem Verfahren wohl die endgültige Lösung der Aufgabe erblicken, welche für eine ökonomische und rationelle chemische Sauerstoffgewinnung gestellt worden ist.

Noch bietet sich unserem Blick eine kleine Gruppe von Vorschlägen dar, welche ohne jedes chemische Hilfsmittel auf rein mechanischem Wege den Sauerstoff der Atmosphäre entziehen wollen. Dieselben beruhen auf dem einen oder dem anderen zweier physikalischer Principien, auf der Diffusion oder auf der Absorption.

Th. Graham, der in classischen Arbeiten lange den Gesetzen des Ausströmens der Gase aus feinen Oeffnungen nachforschte, theilte 1866 mit [3]), dass Luft, welche durch eine feine Spalte in einer Kautschukplatte gesogen wird, in dem constanten Verhältniss von 41·6 p.C. Sauerstoff zu 58·4 p.C. Stickstoff hindurchgeht, somit die Hälfte des Stickstoffes der atmosphärischen Luft zurückgehalten wird, und dass dieses Gemenge glühende Spähne entflammt. Deville [4]) prüfte jedoch dieses Verfahren auf seinen industriellen Werth und fand, dass die dazu nothwendige Zeit eine zu lange sei.

Die Absorption ward in zwei verschiedenen Formen zu verwerthen gesucht. Montmagnon und de Laire erhielten 1868 ein Verfahren in Frankreich patentirt [5]), beruhend auf der Beobachtung von Angus Smith [6]), wonach Kohle aus der Luft mehr Sauerstoff aufnimmt als Stickstoff. 100 l Holzkohle absorbiren nach ihnen 925 l Sauerstoff und nur 750 l Stickstoff. Durch Benetzen mit Wasser geben sie 350 l O und 650 l N ab, so dass also 575 l Sauerstoff und 55 l Stickstoff zurückbleiben, die mittelst der Luftpumpe extrahirt werden können. Durch Wiederholung derselben Procedur mit diesem Gasgemenge gelang es ihnen, den Sauerstoff nahezu rein zu erhalten. Ob dieses Verfahren jemals in grösserem Maassstabe zur Anwendung gekommen, ist nicht bekannt geworden. Wohl aber ist dies mit Mallet's Verfahren [7]) der Fall, welches die dem Stickstoff überlegene Absorptionsfähigkeit des Sauerstoffs durch Wasser als Grundlage nimmt.

---

[1]) Philipps, Der Sauerstoff, 18. [2]) Kuppelwieser, Berg- und Hütten.-Ztg. 1873, 354. [3]) Graham, Compt. rend. LXIII, 471. [4]) Deville, Wagn. Jahresber. 1867, 216. [5]) Bull. Soc. Chim. [2] XI, 261. [6]) Angus Smith, R. Soc. Proc. XII, 424, Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 262 (1863). [7]) Mallet, Dingl. pol. J. CIC, 112 und Philipps, Der Sauerstoff. Berlin 1871, 24 ff.

Die Absorptionscoefficienten beider Gase sind 0·025 für N und 0·046 für O. Multiplicirt mit ihrem Volumverhältniss in der Atmosphäre 0·79 (N) und 0·21 (O) ergeben diese Zahlen die Volumverhältnisse beider Gase im Wasser = 0·0197 N und 0·0097 O: oder die im Wasser absorbirte Luft enthält in einem Volumen 0·67 N und 0·33 O. Lässt man nun den nicht absorbirten Stickstoff entweichen und das absorbirte sauerstoffreichere Gasgemenge aus dem Wasser austreten und noch einmal zur Absorption gelangen, so ergiebt die Multiplication der beiden Absorptionscoefficienten mit dem Volumverhältniss 0·67 N: 0·33 O, dass das jetzt aufgenommene Gasgemenge die Zusammensetzung 0·525 N: 0·475 O haben muss; eine dritte Absorption erhöht dasselbe auf 0·375 N : 0·625 O, eine vierte auf 0·25 N: 0·75 O; eine fünfte auf 0·15 N: 0·85 O, also auf das Verhältniss, welches beide Gase in dem Tessié du Motay'schen sauerstoffreichen Gase zu haben pflegen. Nach der achten Absorption ist das aufgenommene Gas fast reiner Sauerstoff (0·973 O und 0·027 N).

Mallet's Apparat besteht nun aus einer grösseren oder kleineren Anzahl von starken eisernen Wasserbehältern, welche durch Druck- und Saugpumpen mit einander in Verbindung stehen. In das erste wird Luft durch feine Oeffnungen mit etwa fünf Atmosphären Druck eingepumpt. Darauf wird der nicht absorbirte Stickstoff durch Oeffnen eines Ventils entfernt, und nun durch die zweite Saug- und Druckpumpe das absorbirte Gas aus dem ersten Gefäss ausgesogen und in das zweite eingepresst. Bei vier Gefässen dauert eine vollständige Operation fünf Minuten. Wenn die Gefässe in abnehmender Grösse das erste 10, das letzte 5 cbm Inhalt haben, ergiebt sich bei fortlaufendem Betriebe das Resultat von 7760 l eines 75 procentigen Sauerstoffgemenges pr. Stunde, oder von 168 cbm in 24 Stunden. Betriebs- und Unterhaltungskosten sollen gering, die Beaufsichtigungskosten des automatisch wirkenden Apparats ebenfalls unerheblich sein. Da wo Betriebskraft wohlfeil zu haben ist, wie Wasserkraft oder die verlorene Hitze metallurgischer Processe, möchte diese Methode deshalb Aussicht auf Anwendung haben, zumal zum Vortheil metallurgischer Processe selbst, welchen schon mit einem sauerstoffärmeren Gemenge gedient wäre.

Fassen wir zusammen, was diese Uebersicht der industriellen Darstellungsmethoden des Sauerstoffs an ökonomischen Resultaten ergiebt: so steht Tessié du Motay's Verfahren als viel geprüft und bewährt in erster Linie, in zweiter Linie die eben beschriebene mechanische Methode Mallet's, welcher es an praktischer Bewährung bisher noch gefehlt hat.

Wir kommen endlich zu der Frage, welchen Anwendungen bisher der Sauerstoff gedient hat. Als Unterhalter der Verbrennung verdanken wir ihm Wärme und Licht, als Respirationsmittel bedingt er unser Leben.

Betrachten wir ihn unter diesen drei Gesichtspunkten, so fällt zunächst seine Anwendung in der Metallurgie in die Augen. Was er da für die Platinindustrie geleistet hat, ist bereits oben auseinandergesetzt worden. Für die Bleilöthung hat man gelernt, seiner zu entrathen; Wasserstoff oder Leuchtgas in Luft verbraunt geben hierfür hinlängliche Wärme. Aber das Beispiel dieser Industrie ermuthigt uns, an die Ausbreitung der Sauerstoffverwendung die grössten Hoffnungen zu knüpfen. „Wie das Gold, als man es noch zum Löthen der Platingeräthschaften verwendete," so sagt ein geschätzter praktischer Metallurge, Clemens Winkler[1]), „deren inneres Ansehen schädigte, indem es die Löthstellen gelb erscheinen liess, so stört das Weiss des Weichlothes das Auge, wenn man jenes auf farbige Metalle auftragen sieht. Veranlasste dieser Uebelstand doch den Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen zur Ausschreibung eines Preises für die Auffindung eines Verfahrens zur Darstellung eines gelben Lothes. Es dürfte schwer sein, diese Aufgabe zu lösen, ehe man nicht ein neues leicht schmelzendes Metall von rother oder gelber Farbe entdeckt[2]). Erfolgreicher möchte es erscheinen, sein Augenmerk auf die Löthung der Metalle mit sich selbst zu richten unter Anwendung der Knallgasflamme, welche bei Bearbeitung zweier grundverschiedener Metalle bereits so schöne Triumphe gefeiert hat. Sollte es mit ihrer Hilfe nicht gelingen, jedes Metall und jede Legirung mit sich selbst zu löthen, also Zinn mit Zinn, Kupfer mit Kupfer, Messing mit Messing, Silber mit Silber, Gold mit Gold, ja Eisen mit Eisen, gerade so, wie man jetzt Blei mit Blei, Platin mit Platin löthet?"

„Die Wahrscheinlichkeit hierzu ist vorhanden und die Vortheile, die ein derartiges Verfahren bieten würde, liegen auf der Hand."

„Man vergegenwärtige sich nur die Sauberkeit einer Werkstatt, in welcher statt wie bisher mit dem Kolben oder auf dem Schmiedeherde mit dem leichten, zierlichen Gasbrenner gelöthet wird; stelle sich vor, dass der Arbeiter unbeschädigt durch alle strahlende Hitze, durch Kohlendunst und Dämpfe die erforderliche Wärmequelle bis zu den höchsten Graden hinauf jeden Augenblick durch das Drehen des Hahnes erzeugen und verschwinden lassen kann; bedenke die Solidität der Löthung, welche nun nicht mehr auf einem Zusammenkleben mit Hilfe einer anderen Substanz, sondern auf der thatsächlichen inneren Verschmelzung zweier Theile eines und desselben Metalles beruht, mit der grössten Ersparniss an Material verbunden ist und jede Nacharbeit wie z. B. das Abfeilen der Löthstelle überflüssig macht. Solche in die Augen springenden Vortheile müssen jedes Vorurtheil zum Schweigen bringen,

---

[1]) Clemens Winkler, Deutsche Industrieblätter, 1871, S. 182 und Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. XVI, 714.

[2]) Die Preisaufgabe ist deshalb seither zurückgezogen worden.

und aufs Dringlichste zum Beginnen gründlicher, eingehender Versuche über diesen Gegenstand mahnen."

Aber auch für die grössten Zweige der Metallurgie, für die Gewinnung des Eisens und Stahls haben gewiegte Techniker dem Sauerstoffgas, seitdem es wohlfeil geworden, auf das Wärmste das Wort geredet.

Cameron[1]) mahnt, Sauerstoff oder sauerstoffreiche Luft, wie sie aus Mallet's Absorptionscylindern hervorgeht, statt gewöhnlicher Gebläseluft für Eisenhochöfen zu benutzen und hier ist es wohl am Platze, daran zu erinnern, dass die Absorption des Sauerstoffes in Wasser bereits unwillkürlich, wenn auch in verbesserungsfähiger Weise für diesen Zweck benutzt worden ist. Br. Kerl[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Luft aus Wassertrommelgebläsen sauerstoffreicher ist, als gewöhnliche Luft. Auch ist bereits bemerkt worden, dass abgelagerte Holzkohlen energischer verbrennen als frische, weil erstere aus der Luft Sauerstoff absorbiren, und dass dieses Verhalten beim Frischen des Roheisens auf Herden in günstiger Weise zur Geltung kommt[3]).

Kuppelwieser[4]) empfiehlt sauerstoffreiche Luft zum Bessemern von weissem Roheisen, und er hält dafür, dass der Preis des Tessié du Motay'schen Verfahrens nicht bedeutend reducirt zu werden brauche, um der Anwendung des Sauerstoffs für diesen Zweck Eingang zu verschaffen. Eine grosse Zukunft scheint sich hier der Verwerthung des Sauerstoffs zu eröffnen! Dennoch darf der Einwand le Blanc's[5]) nicht unberücksichtigt bleiben, wonach die zu erhöhende Feuerbeständigkeit der Hilfsmaterialien den ökonomischen Vortheil in Frage stellen werde.

Von den metallurgischen wenden wir uns den Beleuchtungszwecken des Sauerstoffs zu. Seitdem Drummond[6]) 1826 sein Hydrooxygenlicht erfand und es für Landmessungen und Leuchtthürme anwendete, wird Niemand an dem Werth des Sauerstoffs für diesen Zweck gezweifelt haben. Mit dem fallenden Preise des Sauerstoffs verbreitete sich seine Anwendung. Amerika zumal ging hier mit gutem Beispiel voran.

Nicht nur für Leuchtthürme, Signale, Häuserbauten, sondern auch für Wasserbauten und für verschiedene Verwerthungen der Laterna magica fand H. Vogel[7]) im Jahre 1870 zu New-York den Sauerstoff in glücklicher Weise verwendet. Die Wasserbauten der damals in Ausführung begriffenen grossen Brooklyn-Brücke über den East river wurden durch 12 Hydrooxygenlampen erleuchtet, die täglich bis zu 2000 Cubikfuss[8]) Sauerstoff verzehrten. Statt der Kalkspitzen wurden mit grossem Vortheil die haltbareren Zirconkegel angewendet, und auch in Paris strahl-

[1]) Cameron, Berg- u. Hüttenm.-Zeitung. 1871, 132. [2]) Br. Kerl, Grundriss der Hüttenkunde, I, 217. [3]) J. pr. Chem. CI, 397, Bergwerksfreund, III, 513. [4]) Kuppelwieser, Berg- u. Hüttenm.-Zeitung. 1873, 354. [5]) Le Blanc, Journ. f. Gasbel. 1872, 641. [6]) Drummond, On the means of facilitating the observation of distant stations in geodetical operations. Phil. Trans. 1826. [7]) H. Vogel, Ber. Chem. Ges. III, 901.
[8]) In Vogel's Bericht ist irrthümlich Cubikmeter gedruckt.

ten das *Théâtre de la Gaîté* und das *Alcazar* durch sie in feenhaftem Glanze. Das Opernhaus [1]) in New-York beleuchtete damit unter Anwendung eines starken Linsensystems ein Diagramm von circa 10 qm auf einem Schirm von feuchter Mousseline, während die Lampe im Hintergrunde der Bühne in 25 m Entfernung stand und grosse Wirkung hervorbrachte. Die Laterna magica hat sich mit Hilfe dieser Beleuchtung in Amerika für die Projection von Apparaten, Glasphotographien und Zeichnungen in grossen Vorlesungssälen eingebürgert, besonders seitdem Outerbridge [1]) gelehrt hat, dünne Gelatineplatten für die Herstellung von Bildern durch Federzeichnung oder Lithographie herzustellen. Die Wirkung erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass die Hydrooxygenflamme eine Leuchtgasflamme von demselben Gasverbrauch an Helligkeit $16^1/_2$mal übertrifft.

Die tägliche Production der New-York Oxygen Company betrug 1870 täglich 30000 Cubikfuss (850 cbm). Die Versendung des Sauerstoffs geschieht daselbst in eisernen Cylindern (Patent von Robert Grant in New-York) von 9 Zoll (23 ctm) Durchmesser und 30 Zoll (76 ctm) Länge, die unter einem Druck von 20 bis 30 Atmosphären mit Sauerstoff gefüllt werden. Der Cylinder wird mit 1 Dollar pr. Cubikfuss (35 Dollars pr. cbm) verkauft, inclusive des unter gewöhnlichem Druck darin enthaltenen Sauerstoffs; der Sauerstoff bei Neufüllung mit 5 Cents (etwa 2 Sgr.) pr. Cubikfuss ($1^3/_4$ Dollars pr. cbm) unter dem Druck einer Atmosphäre [2]), ein übertrieben hoher Preis, welcher den oben von Kuppelwieser angeführten Kostenpreis um mehr als das Zweiundzwanzigfache übersteigt, obgleich auch in New-York Tessié du Motay's Methode zur Anwendung gelangt ist.

Die Sauerstoffbeleuchtung für Plätze und Strassen zu benutzen, ist seit 1867 von Tessié du Motay versucht worden. Die Plätze vor den Tuilerien und vor dem Hôtel de Ville strahlten damals im Lichte, welches Zirkonstifte [3]) unter dem Einflusse von Leuchtgas und Sauerstoff abgaben. Unbeständigkeit der Flamme und Höhe des Preises liessen ihn darauf zur Carburirung des Wasserstoffgases und Leuchtgases übergehen, indem das Gas vor dem Eintritt in den Brenner an jeder Laterne ein Gefäss mit schweren Kohlenwasserstoffen passirt. So wurden die Boulevards zwischen Rue Drouot und Rue Scribe mit 70 Sauerstoffbrennern beleuchtet. Auch diese Methode ward aufgegeben, um die Bereitung eines sehr kohlereichen Gases an Stelle des gewöhnlichen Leuchtgases zu unternehmen und dieses mit Sauerstoff zusammen zu verbrennen. In dieser neuen Form trat das Verfahren dem Besucher der Wiener Ausstellung am Kaiserin-Elisabeth-Westbahnhof entgegen.

---

[1]) Morton, Journal of the Franklin Institute LIII, LIV, LV; siehe auch Vogel am angeführten Ort.

[2]) Deutsche Gewerbezeitung 1867, 18, siehe auch Vogel a. a. O.

[3]) Gebrannte Zirkonerde mit borsäurehaltigem Wasser angeknetet und bei Rothgluth in eisernen Formen gebrannt, s. Philipps a. a. O.

Einem ungedruckten Berichte, den Herr Karl Haase, Betriebsdirector der vierten Berliner Gasanstalt, der Direction des städtischen Erleuchtungswesens über diesen Versuch erstattete, dürfen wir folgende lebhafte Schilderung entnehmen.

„Der Anblick der Parkanlagen des Elisabeth-Bahnhofes und der Bahnhofsabtheilungen, welche mit vereinigtem Steinkohlen- und Sauerstoffgas beleuchtet werden, ist höchst überraschend. Der Lichteffect, welchen die kleinen bläulichen Laternenflammen hervorbringen, ist ein ganz eigenthümlicher, mit dem keine andere Beleuchtungsart vergleichbar ist. Das Grün der Bäume und Sträucher erscheint lebhafter, die Farben der Anzüge sind glänzender und vor Allem erscheinen die Gesichter der Personen klarer, überhaupt tritt jeder Farbenunterschied und jede Form fast so genau wie bei hellem Tageslicht hervor, und trotzdem wird das Auge in keiner Weise ermüdet. Dieser günstige Eindruck, welchen man zuerst in den Parkanlagen empfängt, wird noch gesteigert, wenn man in den sehr grossen Wartesaal der II. Classe tritt und hier alle Gegenstände, selbst die geringsten Details der decorativen Ausschmückung bei den kleinen Flammen zweier nur mässiger Kronleuchter, auf das Deutlichste hervortreten sieht."

„Den grössten Eindruck in Bezug auf die Wirksamkeit der neuen Beleuchtungsart empfängt man aber, wenn man in die Abfahrtshalle tritt. Hier hatte man, um den Unterschied recht hervortreten zu lassen, den dem Beobachter für gewöhnlich zugänglichen Perron, welchen das abfahrende Publicum benutzt, mit schwerem Gase unter Zuführung von Sauerstoffgas beleuchtet, jedoch nur halb so viel Flammen angezündet, als auf dem gegenüberliegenden Perron, wo das alte Gas unter Zuführung von Sauerstoff brannte. Trotz der doppelten Zahl der Flammen und trotz der guten Qualität des 24 Kerzen starken Leuchtgases erschien der nach der neuen Methode erleuchtete Raum unweit glänzender, ja man konnte sogar in dem letzteren den Schatten der Wandarme und selbst der russenden Flamme auf der hellgestrichenen Wand wahrnehmen."

Trotz dieses günstigen Eindruckes erklärt jedoch der Bericht des Herrn Haase auf Grund sehr eingehender Betrachtungen das neue Doppelgas, welches in zwei Röhrenleitungen zugeführt wird, für ungeeignet für den allgemeinen Privatgebrauch unter anderem aus folgenden Gründen. Der Vortheil seiner Helligkeit wird mehr als aufgewogen durch den Preis, der in Berlin, auf gleiche Leuchtkraft berechnet, das Doppelte des gewöhnlichen Gases betragen werde; der Consument werde nicht im Stande sein, die wechselnde Regulirung der Hähne richtig zu leiten; der Sauerstoff werde sich durch lange Röhrenleitungen verschlechtern; die Reparaturen der Doppelleitungen müssten bedeutend sein u. a. m. Nur für manche öffentlichen Gebäude, für Modemagazine und einige andere Zwecke werde das neue Verfahren sich eignen; aber es werde unmöglich sein, für diesen beschränkten Zweck eine dreifache

Röhrenleitung zu unterhalten. Diese Urtheile stehen diametral denen von Schiele gegenüber, welcher das neue Beleuchtungsverfahren warm empfiehlt[1], aber sie stimmen sehr nahe überein mit denen, welche le Blanc etwa ein Jahr früher in einem Bericht[2] der städtischen Gasverwaltung von Paris gegenüber ausgesprochen hatte.

Dieser Bericht ging aus ausführlichen Untersuchungen der Herren Péligot, Lamy, Troost, de Mondésir und le Blanc hervor, welche der Seinepräfect im Jahre 1869 zu einer Commission vereinigt hatte. — Dieselben unternahmen Prüfungen des Verfahrens auf dem Opernplatz sowohl wie im Innern des Laboratoriums, indem sie gewöhnliches Gas, Boghead-Gas, und mit flüssigen Kohlenwasserstoffen nach verschiedenen Systemen gesättigtes Gas mit etwa der Hälfte seines Volumens an Sauerstoff in verschiedenen Brennern verbrannten. Sie kamen zu der Entscheidung, dass auf gleiche Lichtstärken berechnet das Tessié du Motay'sche Verfahren fast immer kostspieliger, meist doppelt so theuer sei, als die gewöhnliche Beleuchtung. Nur in einem Falle, wo die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Boghead-Kohle in der Weise zum Carburiren benutzt wurden, dass man sie nach dem Levêque'schen Verfahren von Dochten aufsaugen liess, über welche das Gas strich, ergab sich, und zwar nur bei Benutzung grosser Brenner, also Erzeugung grosser Lichtmengen, dass der Preis des neuen Verfahrens doppelt so wohlfeil erschien, als der der gewöhnlichen Beleuchtung. Hierbei nahm man jedoch alle Voraussetzungen an, welche die Gesellschaft Tessié du Motay über den Preis des Sauerstoffs, der Carburirung u. s. w. mittheilte. In Wahrheit stellte sich aber heraus, dass bei diesem Versuche 1 cbm Gas nicht 50 g flüssige Kohlenwasserstoffe aufnahm wie die Gesellschaft es angab, sondern 266 g, wodurch die Oekonomie mindestens fraglich wurde. Was die Lichtstärke anlangt, so gelang es, sie auf die drei- bis siebenfache Höhe der Leuchtgasflammen zu bringen. Aber Bogheadgas kann in passenden Brennern auch ohne reinen Sauerstoff die dreifache Lichtmenge liefern und für die meisten Zwecke wird zudem grosse Intensität des Lichts nicht gewünscht, vielmehr durch passende Glocken oder Schirme bis um 30 p.C. vermindert.

Die Commission kam deshalb zu der Entscheidung, der Municipalität von Paris abzurathen eine Sauerstoffröhrenleitung zu gestatten: es vielmehr der Gesellschaft zu überlassen, den verhältnissmässig wenigen Personen, welche ein intensives Licht bedürfen, Sauerstoff und kohlereiches Gas in transportablen Gasometern zu liefern.

Die in Brüssel erreichten Resultate stellten sich nicht günstiger. Die Sauerstoffbeleuchtung ward hier im letzten Jahre in einigen Kaffee-

---

[1] Schiele, Journal f. Gasbeleuchtung. Januar 1873. [2] Rapport de M. Felix le Blanc sur le nouvel éclairage oxhydrique. Paris 1872. Kurze Auszüge im Journal f. Gasbel. 1872, 641.

häusern sowie in der Passage St. Hubert kurze Zeit lang versucht und der angeführten Uebelstände wegen wieder verlassen [1]). In Wien dauerte im April 1874 die Sauerstoffbeleuchtung des Westbahnhofes allerdings noch fort; weitere Propaganda hatte jedoch auch dort das System nicht gemacht, zumal das bläuliche mondscheinartige Licht trotz seiner Intensität und oben gerühmten Schönheit unbefriedigt liess [2]).

Die Jury der Wiener Ausstellung nahm die Sauerstoffbeleuchtung auf dem Westbahnhof in Augenschein. Im Ausstellungsgebäude selbst war die Sauerstoffindustrie nicht repräsentirt.

Sollten weitere Erfahrungen die obigen Urtheile bestätigen, so wäre der Sauerstoffindustrie damit ihre heutige Grundlage genommen. Denn wo sie sich zu entwickeln begann, geschah es allein in der Hoffnung auf die Verwendung des Sauerstoffs für Beleuchtungszwecke.

Manche der angeführten Nachtheile, zumal die Kosten der Röhrenleitung, sind umgangen in der Einrichtung, welche Philipps [3]) der Sauerstoffbeleuchtung zu geben wünscht. Dieselbe beruht auf Lampen (verfertigt von Georg Berghausen in Köln), welche ein Oelbehälter mit sehr schwerem naphthalinhaltigen Theeröl speist, während in die Mitte des Dochtes Sauerstoff eingeführt wird. Ob aber zu Gunsten dieser Einrichtung grosse Städte auf die Vortheile der Gasbeleuchtung verzichten würden, ob deshalb dieselbe in grossen Dimensionen zur Ausführung kommen kann, bleibt sehr dahingestellt.

Hoffen wir um so mehr, dass die Sauerstoffindustrie in der Metallurgie ihre rettende Verbündete finden wird.

In der Medicin hat sie eine solche nicht erworben. Pereira's Aussprüchen [4]) ist trotz mancher neueren Anpreisung der Heilkräfte des Sauerstoffs nach dem Urtheile Sachverständiger [5]) bis heute nicht viel Wesentliches hinzuzufügen. Mögen sie deshalb hier ihren Platz finden.

„Bald nach Entdeckung des Sauerstoffgases war man für die therapeutische Anwendung desselben sehr eingenommen. Man leitete verschiedene Krankheiten, z. B. den Scorbut, von einem Mangel desselben im Körper ab und benutzte es daher in vielen Fällen, wo es auch, wie man anfangs versicherte, glänzende Erfolge zeigte. In England wurde es von Beddoes [6]) und Hill angewendet. Letzterer sagt, dass er es bei Asthma,

---

[1]) Briefliche Mittheilung vom 14. April 1874 von Herrn Melsens, Professor der Chemie in Brüssel, an Herrn A. W. Hofmann. [2]) Mündliche Mittheilung von Herrn Hofrath Hlasiwetz, Professor der Chemie am Polytechnicum zu Wien. [3]) Philipps, Der Sauerstoff. Berlin 1871, 46. [4]) Pereira, Heilmittellehre, deutsch von Buchheim, I, 217. [5]) Mündliche Mittheilung von Herrn Professor Oscar Liebreich.

[6]) Considerations on the use of factious airs and on the manner of obtaining them in large quantities by F. Beddoes and J. Watt. Bristol 1794—95. Bekanntlich ward 1798 in Bristol ein „pneumatisches Institut“ errichtet, in welchem Gase auf ihre Heilkraft geprüft wurden und Humphrey Davy die Wirkung des Stickoxyduls entdeckte.

Schwäche, Geschwüren, Brand, Tumor albus und scrofulösen Knochenkrankheiten nützlich gefunden habe. Von diesen Ansichten ist man jedoch aus chemischen sowohl wie aus physiologischen Gründen wieder zurückgekommen."

„Bei Asphyxie durch Luftmangel oder durch Einathmen schädlicher Gase kann das Einathmen von Sauerstoffgas wohl nützlich sein. Aus demselben Grunde hat man es auch bei Krampfasthma mit Erstickungsgefahr einathmen lassen. Allein es ist, wo es wahrscheinlich nicht einmal aufgenommen werden kann, höchstens nur ein Palliativum und kann durchaus nicht neuen Anfällen vorbeugen. Berücksichtigt man bei der Anwendung des Sauerstoffs die früher besprochene physische Wirkung desselben, so wird man wohl leicht finden, dass in den meisten Fällen, wo Sauerstoff eingeathmet wurde, derselbe nichts helfen konnte, und dass überhaupt von der therapeutischen Anwendung desselben nur in wenigen Fällen etwas und auch hier nur wenig zu erwarten ist."

Dies hindert nicht, dass ein in Berlin kürzlich eröffnetes Inhalatorium Sauerstoff zu 6 Sgr. den Cubikfuss (20 Rmk. pr. cbm) und Sauerstoffwasser die Flasche zu $1\frac{1}{2}$ Sgr. (15 Pfennigen) verkauft. Da Wasser von 0^0 nicht 4 p.C. seines Volums absorbirt, enthält eine halbe Literflasche also nicht 20 cbcm oder 0·0017 g dieses Gases! Dass von einer solchen Dosis Wirkung erwartet werden kann, erscheint unverständlich.

So wie Reisenden concentrirte Nahrungsmittel empfohlen werden, ist Denjenigen, welche die höchsten Bergspitzen ersteigen oder mit Luftballons Höhen erreichen wollen, in welchen die Verdünnung der Atmosphäre ihnen gefährliche Beschwerden verursacht, als concentrirtes Athemmittel Sauerstoff angerathen worden [1]). P. Bert [2]) hat sich und Andere in passenden Apparaten Luftverdünnungen ausgesetzt, welche diejenigen der höchsten bisher erreichten Höhen bei Weitem übersteigen. Athemnoth und Erstickungserscheinungen, wie sie bei einem Barometerstand von 300 bis 250 mm auftraten, wurden nach ihm durch einen Athemzug reinen Sauerstoffs sofort gehoben. Verdünnung desselben mit atmosphärischer Luft erwies sich vortheilhafter als das reine Gas und auf einer Luftschifffahrt, welche Croce Spinelli und Sivel am 22. März 1874 von Paris aus unternahmen, führten sie derartige Gemenge, welche 45 und 75 p.C. Sauerstoff (also 55 und 25 p.C. Stickstoff) enthielten, mit sich. Sie vermochten mit Hilfe dieses Athemmittels in Höhen von mehr als 6000 m mit Musse und ohne körperliche Beschwerde werthvolle physikalische Beobachtungen anzustellen [3]), und wenn es auch Glaisher gelungen ist, ohne dieses Hilfsmittel noch grössere Höhen

[1]) So von Fonvielle (La Science en Ballon. Paris 1869) etc. [2]) Bert, Compt. rend. 1874, 911. [3]) Compt. rend. 1874, 946.

zu erreichen, so ist doch wohl durch den Sauerstoff das Mittel geboten, bisher noch unerreichte Luftschichten zu erforschen.

Die physiologischen Anwendungen des Sauerstoffs leiten uns naturgemäss hinüber zu der Modification desselben, welche den Namen Ozon führt.

Denn auch an diese knüpften sich zunächst weitgehende therapeutische Hoffnungen.

Ozon.

Mit grossen Erwartungen ward von der Medicin und Industrie die Entdeckung begrüsst, welche Schönbein im Jahre 1840 veröffentlichte, nach welcher der eigenthümliche phosphorige bei der Elektrolyse des Wassers auftretende Geruch dem dabei entwickelten Sauerstoff zukomme, und dieser Sauerstoff stärker oxydirende Eigenschaften besitze, als der gewöhnliche. Schönbein nannte dieses riechende Princip Ozon (von ὄζειν, riechen), und er bemerkte sein Auftreten, was dem Geruche nach 1785 schon v. Marum gethan hatte, auch in der Nähe des Conductors einer in Thätigkeit begriffenen Elektrisirmaschine. Später fand er, dass es sich ebenfalls bei langsamer Verbrennung des Phosphors bilde, ja dass die Atmosphäre sehr wahrnehmbare Spuren davon enthalte. Bald mehrten sich die Beobachtungen seines Auftretens ausserordentlich. Schönbein und Andere fanden, dass die Superoxyde des Silbers, Bariums und Wasserstoffs unter dem Einfluss der Schwefelsäure stärker oder weniger stark ozonisirten Sauerstoff entwickeln, und dass auch dem mangansauren, übermangansauren und überjodsauren Kalium (dem letzteren nach Rammelsberg) dieselbe Eigenschaft zukomme. Schütteln der Luft mit Quecksilber oder mit feinvertheilten edlen Metallen sowie mit Glaspulver [1]) ward als ein Mittel zur Ozonisirung erkannt. Die ätherischen Oele, namentlich Terpentinöl, zeigten dieses Vermögen in hohem Grade. Man entdeckte Ozon in dem Luftstrom einer Gebläsemaschine und in dem Sauerstoff, welchen die Pflanzen ausathmen.

Das Mittel zu diesen Entdeckungen ward, abgesehen davon, dass schon ein Theil Ozon in 500 000 Luft ihr den eigenthümlichen Geruch ertheilt, in den folgenden Reactionen gefunden.

Aus Jodkalium scheidet Ozon Jod ab, indem gleichzeitig Jodsäure und Kaliumsuperoxyd entstehen und die Lösung nach der Entfernung

[1]) Andrews, Nature 1874, 365.

des Jods alkalisch reagirt. Das freie Jod wird leicht mit feuchtem Stärkepapier, das freie Kali oder Kaliumsuperoxyd durch Lakmus nachgewiesen. Ozon entfärbt Indigo und färbt frisch bereitete Guajaktinctur tief blau, bräunt Papiere, welche mit Manganoxydulsalzen oder mit Thalliumoxydulsalzen getränkt sind, durch Ausscheiden höherer Oxyde, oxydirt Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur, und verwandelt Silber in schwarzes Silbersuperoxyd. Mit Thalliumoxydul getränktes dem Ozon ausgesetztes Papier bläut Guajaktinctur und Jodkaliumstärke noch bevor es gebräunt wird. Nicht immer ward beachtet, dass die Reactionen auf Indigo, Guajak und Jodkaliumstärke auch von Chlor und von salpetriger und unterchloriger Säure hervorgebracht werden und zuweilen ist deshalb als Ozonwirkung angesprochen worden, was der eine oder andere dieser Körper veranlasst hatte.

Auch über die Natur des Ozons schwankten die Ansichten lange hin und her. Mehr als ein ausgezeichneter Chemiker glaubte, dass Wasserstoff in seine Zusammensetzung eintrete. Marignac und de la Rive vertraten die entgegengesetzte Ansicht, welche erst 1863 durch Soret endgültig bewiesen wurde. Worin der Grund der Verschiedenheit des Ozons vom Sauerstoff begründet sei, wurde darauf allmählich klar. Den ersten Anhalt gewährte die Beobachtung von Andrews und Tait, dass ozonisirter Sauerstoff beim Erhitzen auf 270° in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird und dabei sein Volumen vergrössert, sowie dass gewöhnlicher Sauerstoff, durch geräuschlose elektrische Entladungen ozonisirt, an Volumen abnimmt. Dieser Abnahme des Volumens entspricht die Menge des vom Jodkalium absorbirten activen Sauerstoffes, so dass, wenn das Volum durch Ozonisirung sich um $\frac{1}{n}$ verringert, auch $\frac{1}{n}$ des ozonisirten Sauerstoffs von Jodkaliumlösung absorbirt wird. Ozon erschien hiernach zweifellos als condensirter Sauerstoff. Odling's Hypothese, dass diese Condensation ein Drittel betrage, das Molecül des Ozons also um die Hälfte grösser als das des gewöhnlichen Sauerstoffs, sein Moleculargewicht mithin $O_3 = 48$, verglichen mit dem des Sauerstoffes $O_2 = 32$ sei, ward durch annähernde Versuche von Soret 1865, sehr scharf von Sir Benjamin Brodie[1]) 1871 bewiesen. Soret fügte die Entdeckung hinzu, dass ätherische Oele, namentlich Terpentinöl und Zimmtöl, die ganze Menge des gebildeten Ozons, also nicht $\frac{1}{n}$ sondern $\frac{3}{n}$ absorbiren.

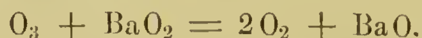
Im reinen Zustande ist das Ozon niemals erhalten worden.

Alle chemischen Methoden sowie die Elektrolyse des Wassers liefern es nur in sehr geringer Menge, weil nicht nur reducirende, sondern selbst oxydirende Substanzen, alle Superoxyde zum Beispiel, das Ozon

---

[1]) Brodie, Lond. R. Soc. Proc. XX, 472. 1872. Odling, The history of Ozone, Proceedings of the Royal Institution 1872.

in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandeln. Das Beispiel des Bariumsuperoxyds macht dies in der folgenden Gleichung klar:



$$O_3 + BaO_2 = 2\,O_2 + BaO.$$

Kork- und Kautschukverbindungen sollten deshalb für Ozonapparate ihrer Oxydirbarkeit wegen nicht verwendet werden. Auch der elektrische Funke übt die nämliche Ozon zerstörende Wirkung aus. Als bestes Mittel zur Ozonherstellung ist deshalb die geräuschlose Entladung in mit Sauerstoff gefüllten Inductionsröhren mit Hilfe eines Ruhmkorff'schen Apparates zu empfehlen. Die grösste Contraction, welche Andrews und Tait in so behandeltem Sauerstoff beobachteten, belief sich auf $^1/_{12}$. Dies entspricht nach dem Gesagten einer Umwandlung von einem Viertel des angewandten Sauerstoffs in Ozon.

Ein derartiges Instrument einfacher Construction ist von Werner Siemens [1]) im Jahre 1857 beschrieben worden. Vermeintlichen neuen Erfindern (namentlich Houzeau) gegenüber hat Brodie [2]) vor Kurzem die Rechte dieses ausgezeichneten Physikers hervorgehoben. Eine wenig zerbrechliche Form gab Wills [3]) dem Instrument und in dieser Abänderung haben englische Mechaniker, Tisley und Spiller [4]), dasselbe kürzlich in den Handel gebracht. Es hat den Vortheil, durch hindurchfliessendes Wasser gekühlt werden zu können. Da Siemens die Anwendung möglichst dünner Glasröhren empfahl, so bleibt noch zu erproben, ob die solidere Form nicht eine Verringerung der Ozonmenge im Gefolge hat.

Siemens' Instrument besteht im Wesentlichen aus zwei concentrischen Glasröhren mit Stanniolbelegung der inneren Röhre an der inneren, der äusseren an der äusseren Wand. Die innere Röhre ist am einen Ende geschlossen und so in die äussere Röhre eingeschmolzen, dass ein Zwischenraum zwischen ihnen bleibt. Die äussere Röhre ist an einem Ende zu einem dünnen Ansatzrohr ausgezogen; ein ähnliches ist am anderen Ende angelöthet. Im Zwischenraum circulirt Sauerstoff. Bringt man nun die Drahtenden des Ruhmkorff'schen Apparats mit dem Zinnbelag der beiden Röhren in Contact, so beginnt der Zwischenraum zu leuchten und der in ihm befindliche Sauerstoff wird ozonisirt.

Rumine [5]) hat in England, Löw [6]) in Frankreich 1872 ein Patent darauf erhalten, Ozon durch Einblasen kalter Luft in die Bunsen'sche Flamme zu erzeugen. Ueber den Erfolg dieses Verfahrens liegen keine Angaben vor.

Ein in England gelöstes und sehr unklar gefasstes Patent, Ozon durch Kochen von Seetang darzustellen [7]), mag nur der Curiosität halber

---

[1]) Siemens, Pogg. Ann. CII, 120. [2]) Brodie, Nature. 18. Febr. 1874.
[3]) Wills, Ber. Chem. Ges. VI, 769. [4]) Nature. VIII (1873), 148.
[5]) Rumine, Ber. Chem. Ges. V, 123. [6]) Löw, Ber. Chem. Ges. V, 740.
[7]) Ber. Chem. Ges. V, 543.

erwähnt werden, ebenso die Gläubigkeit, mit welcher danach bereitete sogenannte „Ozonbäder“ trotz oder wegen ihres hohen Preises Abnahme finden. Jedenfalls ergiebt sich, dass eine industrielle Darstellungsmethode von Ozon bisher noch ein unerfülltes Desideratum ist.

Nur der höchste Zweig der Industrie, derjenige, für welchen mit Recht kein Preis zu theuer erachtet wird, weil sein Object die Gesundheit ist, die Medicin, hat die bisherigen Methoden für genügend erachtet, um das Ozon in ihr Bereich zu ziehen. Diesem Bestreben lag die von Schönbein gemachte Beobachtung zu Grunde, welche Andrews seither ausser Zweifel gestellt hat [1]), dass die Luft der Städte und selbst gut ventilirter Zimmer auf dem Lande kein Ozon enthalte, welches sich dagegen in der freien Landluft immer nachweisen lässt, und die allerdings unbewiesene Vermuthung Schönbein's vom Zusammenhang der Epidemien mit Ozonmangel.

Besonders ist neuerdings Lender für die medicinische Verwendung des Ozons und seine Wirksamkeit eingetreten, indem er Ozoninhalationen und den fortgesetzten Gebrauch von Ozonwasser gegen Tuberculose, Gelenkrheumatismus, Glaucom, Asthma, Gicht u. s. w. empfiehlt [2]). Dass seine Bemühungen die Zustimmung des ärztlichen Publicums nicht gefunden haben, ergiebt sich aus einer Discussion der Berliner medicinischen Gesellschaft, die am 29. October 1873 unter dem Präsidium von Langenbeck's stattfand [3]) und in welcher diese Methode ausser Lender nicht einen Vertheidiger fand, wohl aber lebhaften Widerspruch erfuhr. O. Liebreich führte dort namentlich an: Das Ozon sei so leicht zersetzlich, dass es unmöglich sei, dasselbe ins Blut überzuführen; dasselbe werde schon auf dem Wege zu den Respirationsorganen zersetzt; Inhalationen davon seien also reine Sauerstoffeinathmungen, und zur Desinfection von Krankenzimmern gebe es einfachere und bessere Mittel. Zu erwähnen bleiben hierbei immerhin die Beobachtungen Schöne's [4]) und Houzeau's [5]), dass nach Manipulationen mit Ozon den Händen, sowie Kleidern aus Flanell oder anderen Geweben der Geruch des Ozons längere Zeit anhaftet: seine Zersetzung also keine augenblickliche zu sein scheint.

Dass die physiologische Wirkung stark ozonisirten Sauerstoffs eine sehr bedeutende ist, ergiebt sich aus neuen Versuchen von Dewar und MacKendrick [6]). Durch Induction ozonisirter Sauerstoff, welcher höchstens 10 p.C. Ozon enthielt, tödtete kleine Thiere, welche man darin athmen liess, Kaninchen, Mäuse und kleine Vögel, die beiden

---

[1]) Andrews, Nature 1874, 366. [2]) Lender, Göschen's Deutsche Klinik 1872 u. 1873. [3]) Klinische Wochenschrift 1873, 588, 589. [4]) Schöne, Ber. Chem. Ges. 1873, 1226. [5]) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] XXVII 16. [6]) Dewar u. Mac Kendrick, R. Soc. Edinb. Proc. Session 1873—1874.

letzteren in 20 Minuten. Die Respiration ward dabei verlangsamt, der Puls geschwächt und das Blut fand sich in allen Körpertheilen in venöses verwandelt. Diese auffallende Erscheinung erklären die Beobachter durch das hohe Vol.-Gew. des Ozons (24), welches dasjenige der Kohlensäure (22) noch übertrifft und darum die Diffusion der Kohlensäure aus dem Blute verzögert. Die reizende Wirkung des Ozons auf die Schleimhaut und sein zerstörender Einfluss auf Gewebe ist von diesen Beobachtern ebenso wie von früheren erkannt worden. Redfern glaubte 1857 zu beobachten, dass Sauerstoff mit $^1/_{240}$ Ozongehalt kleine Thiere bereits in 30 Secunden tödte, unter Congestion und Emphysem der Lunge nach Ausdehnung der rechten Herzkammer [1]).

Eine Ozonindustrie für medicinische Zwecke ist von Lender ins Leben gerufen worden. Dieselbe kündigt ohne die Methode der Bereitung und die Stärke der Ozonisation zu nennen, durch die Berliner Firma Krebs, Kroll & Co. Ozoninhalationen zu 6 Sgr. den Cubikfuss (20 Rmk. pr. cbm.) ozonisirten Sauerstoffs und Ozonwasser je nach der „Concentration“ (!) zu 5 bis 10 Sgr. ($^1/_2$ bis 1 Rmk.) die Flasche an. Dieses Ozonwasser ward von Carius sehr sorgfältig geprüft [2]). Es ergab sich das allerdings sehr ungünstige Resultat, dass in 1000 g 0·0087 bis 0·0095 g, oder weniger an Gewicht als $^1/_{1000}$ p.C. Ozon vorhanden sei. Chlor und unterchlorige Säure waren nicht anwesend. In käuflichem Ozonwasser behaupten dagegen Behrens und Jacobsen [3]) nichts als unterchlorige Säure gefunden zu haben. Nach Carius Versuchen ist der Absorptionscoëfficient des Ozons in Wasser ein so geringer, dass die obige Ziffer der höchstmöglichen sehr nahe kommt.

Wie gross der Einfluss einer wohlfeilen Ozonquelle für die Industrie sein würde, geht genügend daraus hervor, dass dieser Körper im Entstehungszustande Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt. Die Anwesenheit der letzteren im Gewitterregen wird seit lange auf diese Thatsache zurückgeführt. Es würde somit die Ozonindustrie nichts Geringeres in sich schliessen, als die Synthese dieser wichtigen bisher nur dem Salpeter entlehnten und darum kostspieligen Mineralsäure.

Dass wir in der Rasenbleiche und in der Desinfection mittelst ätherischer Oele unwillkürlich seit lange von dem Ozon Gebrauch machen, welches durch das Wachsthum des Grases und durch die Oxydation der Kohlenwasserstoffe erzeugt wird, ist nur geeignet, den Wunsch nach einer technischen Ozonbereitung zu erhöhen. Auf einer solchen beruht schon jetzt die Elfenbeinbleiche wie sie seit etwa 1850 in der Meyer'schen Stockfabrik zu Hamburg und seither an verschiedenen Orten in ausgedehntem Betriebe steht. Das Elfenbein wird dabei wochen-

---

[1]) Andrews, Lecture on Ozone, Nature 1874, 366. [2]) Carius, Ber. Chem. Ges. V, 520 u. VI, 806. [3]) Behrens u. Jacobsen, Vierteljahrsschrift f. pr. Pharm. von Wittstein. XXII, 230 (1873).

lang unter Photogen oder andere flüchtige Oele getaucht, starkem Sonnenlicht und Luft ausgesetzt, wobei die letztere ozonisirt wird und bleicht.

Das erste Patent auf Anwendung des Ozons ward vor Kurzem in England ertheilt. Um ohne Gährung aus Alkohol Essigsäure zu bilden, behaupten die Erfinder[1]) Ozon, mittelst Durchblasens von Luft durch eine Flamme erhalten, einfach mit ausfliessendem Alkohol in Berührung zu bringen. Eine technische Prüfung des Verfahrens liegt bisher nicht vor.

Wasserstoff.

Von drei Eigenschaften, welchen der Wasserstoff seine industriellen Anwendungen verdankt, sind zwei so scharf ausgesprochener Natur, dass sie sich den frühesten Beobachtern aufdrängen mussten. Es galt ihnen als das brennbare Princip „der flüchtige Sulfur" [2]), Späteren als das lang gesuchte Phlogiston [3]), oder doch als die „entflammbare Luft", von der alle anderen brennbaren Gase nur Abarten seien. Die Neuzeit präcisirte diese bis dahin unklare Erkenntniss, indem sie dem Wasserstoff die grösste Verbrennungswärme zuerkannte und damit das Vermögen, die stärksten Wärme- und Lichtgrade zu erzeugen. Technisch wurden diese Eigenschaften schon frühzeitig benutzt.

Auch das geringe Volumgewicht des Wasserstoffs entging den ersten Beobachtern nicht. Kaum wägbar erregte er die Idee der Imponderabilien, und wie die Verbrennungswärme, so sollte auch die specifische Leichtigkeit des Wasserstoffes bald in auffallender Weise verwerthet werden.

Eine dritte Eigenschaft desselben ist verborgenerer Art. Zuweilen Farben zerstörend, häufig aber ohne glänzende und rasch in die Augen springende Erscheinungen herbeizuführen, vermag der Wasserstoff im Entstehungszustande viele Verbindungen einzugehen, deren das freie Element unfähig ist. Chlor, Sauerstoff und andere Elemente löst es aus ihren Verbindungen los und vertritt ihre Stelle, oder es lagert sich an ungesättigte Verbindungen an, indem es die darin vorhandenen Lücken ausfüllt. Von dem allergrössten Einfluss auf die jüngste Entwickelung der Chemie ist diese Eigenschaft auch für die Technik von weittragender Bedeutung geworden. Ohne dieselbe zu kennen, hat man unbewusst seit undenklichen Zeiten von ihr Gebrauch gemacht. Denn auf ihr beruht die Umwandlung des Indigblaus durch die Küpe in Indigweiss und also einer der ältesten und wichtigsten Zweige der Färberei.

---

[1]) Turner u. Vanderpool, Ber. Chem. Ges. VI, 1553. [2]) Lemery, Mémoires de l'Académie 1700. Kopp, Gesch. d. Chem. III, 265. [3]) Cavendish (1766).

Im Jahre 1842 gelang Zinin die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin mittelst Wasserstoffs im Entstehungszustande, durch welche er ein Gebiet von ungeahnter Grösse der Industrie erschloss.

Es folgte die Aera der künstlichen Farbstoffe.

Bald erkannte man, dass viele derselben die Eigenschaft des Indigblaus theilten, durch Wasserstoff entfärbt zu werden, und so führte man für den Zeugdruck als Enlevage Zinkstaub ein, welcher durch Erzeugung von Wasserstoff von damit bedruckten Stellen des zu färbenden Stoffes künstliche Farbstoffe, z. B. Fuchsin [1]), fernhält.

Eine Reihe merkwürdiger Beobachtungen lehrte jedoch, dass die Art der Wasserstoffentwickelung nicht gleichgültig für die Hydrogenirung sei. Während Schwefelammonium und während Säuren unter dem Einflusse von Metallen so viel Wasserstoff an Nitrobenzol abtreten, dass daraus Anilin entsteht, bleibt bei Anwendung anderer Wasserstoffquellen die Reaction auf halbem Wege stehen, und es bilden sich intermediäre Producte.

Somit entzieht sich denn auch der Wasserstoff im Entstehungszustande der allgemeinen Betrachtung, und seine technischen Anwendungen werden an besonderen Stellen dieses Berichtes getrennt näher besprochen.

Wir kehren deshalb zunächst zu den Anwendungen des Wasserstoffs als Quelle von Wärme und Licht zurück. Wie aus Saron's Versuchen sich das Knallgasgebläse in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelte, wie Deville und Debray es in der Mitte des jetzigen in die Platinindustrie einführten, ist in dem Abschnitte über den Sauerstoff kurz berichtet worden. Mit Luft gemengt ist in den Händen von Desbassains de Richemont seit 1838 [2]) Wasserstoff das Mittel geworden, um Bleiplatten mit Blei an einander zu löthen, und so der Schwefelsäurefabrikation das Fundament ihrer Entwickelung: haltbare Bleikammern von beliebigem Umfang, zur Disposition zu stellen. Wenn da, wo Leuchtgas leicht zu haben ist, dieses Brennmaterial den Wasserstoff für Bleilöthung verdrängt hat, so sind viele Schwefelsäurefabriken doch nicht im Bereich von Gasanstalten, und in ihnen ist deshalb die Wasserstofflöthung beibehalten worden. Dasselbe gilt für die Anwendung des Wasserstoffs zur Selbstlöthung anderer Metalle und Legirungen, welchen Winkler in seinem überzeugenden bereits oben (S. 13) angeführten Aufsatz eine grosse Zukunft vorhersagt. In neuester Zeit hat man auch für die Borsäuregewinnung in Italien Bleipfannen mit Selbstlöthung eingeführt und zahlreiche Feuersbrünste, namentlich

---

[1]) Die Umwandlung der gefärbten Rosanilinsalze in farblose Salze des Leukanilins durch Zink und Salzsäure lehrte A. W. Hofmann 1860 kennen. R. Soc. Proc. XII, 2. Die obige Anwendung rührt von Durand her, s. Schützenberger, Traité des matières colorantes I, 491.

[2]) Karmarsch, Geschichte der Technologie, 380.

die der Kathedrale von Canterbury im Jahre 1871 und die des Alexandra-Palastes in Muswellhill bei London im letzten Jahre, welche nachweislich durch Kohlenpfannen veranlasst worden sind, die zur Löthung von Bleirinnen dienten, haben in England zu Vorschlägen geführt, auch die Löthung der Bleidächer und Bleiröhren mit Wasserstoff vorzunehmen.

Wie weit der Wasserstoff anderen Brennmaterialien überlegen ist, geht am besten aus der folgenden Zusammenstellung hervor. Durch Verbrennung im Sauerstoff entwickelt nach Favre und Silbermann's Versuchen ein Gramm der folgenden Substanzen die danebenstehende Anzahl von Calorien (d. h. erwärmt um 1 Grad die danebenstehende Anzahl von Kilogrammen Wasser)[1].

Wasserstoff	34·462,	Holzkohle (zu Kohlensäure verbrennend)	8·080,		
Kohlenoxyd	2·403,	Grubengas . . .	13·063,	Aethylen .	11·858,
Terpentinöl	10·852,	Stearinsäure . .	9·716,	Aether . . .	9·028,
Alkohol	7·184.				

Die Temperatur der Flamme ist jedoch nicht allein von der Verbrennungswärme abhängig. Die Dichtigkeit der verbrennenden Substanz und die specifische Wärme der Verbrennungsproducte kommt hier wesentlich mit in Betracht, und so erklärt sich, dass die Temperatur der Wasserstoffflamme in reinem Sauerstoff etwa 6800°, in Luft etwa 2600°, die Temperatur der Kohlenoxydflamme in Sauerstoff etwa 7000°, in Luft etwa 3000° beträgt[2], sowie ferner, dass der Rechnung nach ein Volum Wasserstoff (= 1 g) im Stande ist, 205 g Platin zu schmelzen, während dasselbe Volum Kohlenoxyd (= 14 g) 238 g Platin (vom Schmelzpunkt 2000°) zu schmelzen vermag. In der Praxis geht unter den günstigsten Bedingungen, wie sie Deville und Debray bei ihren Untersuchungen über das Platin festgestellt haben, etwa die Hälfte der Wärme durch Leitung an den Ofen und die Umgebung verloren, und die genannten Forscher vermochten darum mit 120 l Wasserstoff und 60 l Sauerstoff nur 1 Kg Platin statt der berechneten doppelten Menge in Fluss zu bringen. Auch mit Leuchtgas kann man unter den festgestellten Umständen Platin schmelzen und raffiniren. Nur für die schwerer schmelzbaren Platinmetalle Iridium und Ruthenium und ihre Legirungen muss an der Wasserstoffflamme festgehalten werden, welche, wenn auch kostspieliger als die des Leuchtgases, wohlfeiler herzustellen ist als die des Kohlenoxydes.

Bei Anwendung von Gasen kann, was die Kohle als Brennmaterial nicht gestattet, das Metall selbst mit der Flamme in Berührung gebracht und so der grosse Wärmeverlust vermieden werden, welcher statthat,

[1] A. Wurtz, Dictionnaire de Chimie I, p. 825, 826. [2] Debray, Sur la production des températures élevées et sur la fusion du platine, Leçons de Chimie professées en 1861, 65. Paris 1862.

wenn man den Schmelztiegel von aussen erhitzt. Man kann sich ferner bei ihrem Gebrauche in jedem Augenblick von dem Zustand des Metalls durch Augenschein überzeugen. In der Metallurgie der gewöhnlichen Metalle kommen diese beiden Vortheile nicht in Betracht. Die Kohle ist ausserdem nicht allein das wohlfeilste, sondern auch das ausgiebigste Brennmaterial [1]), und die Anwendung des Wasserstoffes als Wärmequelle scheint deshalb auf die Selbstlöthung und auf die Schmelzung der starrsten Platinmetalle beschränkt bleiben zu sollen.

Die Eigenschaft des Platinmoors, Wasserstoff zu entzünden, von welcher Döbereiner in seiner Zündlampe 1823 eine wohlbekannte und vielbenutzte Anwendung gemacht hat, verlor durch die Verbreitung der Zündhölzer in neuerer Zeit an praktischer Bedeutung.

Um so lebhafter und anhaltender war das Interesse, welches der Wasserstoff als Lichtquelle erregte.

Da die Leuchtkraft von der Temperatur abhängt, in welcher ein glühender fester Körper sich befindet, so lag es nahe, mit Hilfe dieses Gases ein intensives Licht zu erzeugen, indem man einen unverbrennlichen Körper darin zum Weissglühen bringt. Hierzu benutzte der schottische Militairingenieur Drummond seit 1826 Cylinder aus Aetzkalk, die im Knallgas erglühten; und nicht nur für geodätische Messungen und Leuchtthürme, welche der Erfinder zunächst in Aussicht genommen hatte, sondern auch für Projectionen mikroskopischer Objecte und photographischer Glasbilder oder Zeichnungen auf Gelatine zum Zwecke der Demonstration in Hörsälen [2]), für Nebelbilder, Chromatropen u. s. w. hat das Drummond'sche Licht weite Verbreitung gefunden. Im amerikanischen Bürgerkriege ward es bei Belagerungen zur Beleuchtung von Forts verwendet [3]), und das brittische Kriegsministerium hat es in Casernen [4]) für grosse Säle und Höfe versucht, wobei es sich wohlfeiler als Gaslicht gestellt haben soll, während in einer Entfernung von 90 m von der Lichtquelle noch die feinste Schrift lesbar war.

Da der Kalk durch den Gebrauch sein Leuchtvermögen theilweise einbüsst, so hat man statt seiner Platindraht, Magnesia und zuletzt Zirkonerde [5]) angewendet.

Die bisher besprochenen Anwendungen der Wasserstoffflamme sind jedoch sämmtlich beschränkter Natur. Um sie in grossem Maassstabe für Strassenbeleuchtung zu verwerthen, verzichtete man auf die Mitbenutzung des Sauerstoffes und suchte nach wohlfeilen Bereitungs-

---

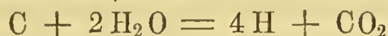
[1]) Die berechnete Temperatur der Kohlenflamme im Sauerstoffgas ist 10 000°; hiervon wäre allerdings die unbekannte Wärmemenge abzuziehen, welche durch Dissociation bei dieser Temperatur verloren geht. Siehe Debray, a. a. O.

[2]) Dieser Bericht 14, ferner H. Vogel, Ber. d. Chem. Ges. III, 901.

[3]) Wagner, Lehrbuch der Technologie 9. Aufl. II, 377. [4]) Journal of Gaslighting 1869. Daraus in Wagner's Technologie a. a. O. [5]) Siehe oben S. 15.

arten. Hierzu boten sich Felice Fontana's Methoden (vom Jahre 1780)[1]) der Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen sowie durch glühende Kohle dar, und auf die letztere gründete Donnovan gegen 1830 in Dublin seine industrielle Bereitung. Dieselbe ist von vielen Seiten wieder und wieder beschrieben worden mit Modificationen, die sich theilweise auf praktische Apparate, theilweise auf die Verringerung des Gehalts an Kohlenoxydgas beziehen. Die Gegenwart dieses giftigen Gases wurde anfangs mit Recht gegen die Anwendung des „Wassergases“ geltend gemacht. Langlois fand, dass das Gemenge, welches er erhielt, indem er in dem Kirkham'schen Apparate Wasserdampf durch eiserne mit glühendem Coke gefüllte Retorten streichen liess, die ziemlich constante Zusammensetzung von 58 bis 60 p.C. Wasserstoff, 19 bis 26 p.C. Kohlenoxyd und 15 bis 20 p.C. Kohlensäure besitze.

Man hat jedoch später gefunden[2]), dass das Kohlenoxyd durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen zu Kohlensäure oxydirt wird, so dass man bei einem Ueberschuss des Dampfes ein verhältnissmässig kohlenoxydfreies Gas erhält, wie es der Zersetzungsgleichung



$$C + 2H_2O = 4H + CO_2$$

entspricht. In dem Wassergas, welches in Narbonne bereitet ward, wo das Gas aus der Retorte austretend mit neuen Mengen stark überhitzten Wasserdampfes durch glühende Röhren geleitet ward, fand Verver[3]) 1858 3·54 p.C. Kohlenoxyd übereinstimmend mit Anderen, die zwischen 2·5 und 5 p.C. darin vorfanden. Im Wassergas von Passy fand Payen 6 p.C. Kohlenoxyd, während er im gewöhnlichen Steinkohlengas durchschnittlich 14 p.C. davon antraf. Hiermit fiel also der oben angeführte Einwand fort.

Die Kohlensäure wird durch Kalkmilch oder vielleicht ökonomischer nach Heurtebise[4]) durch Natron entfernt, welches dabei leicht verwerthbares Bicarbonat liefert.

Fayes[5]) construirte zum Zweck der Beleuchtung von Narbonne einen von ihm Gazogène genannten Apparat, welcher in 24 Stunden 1000 bis 1200 cbm gereinigtes Gas lieferte, dessen Herstellungskosten er ohne den Arbeitslohn und ohne den Preis und Verschleiss des Apparates wie folgt berechnete:

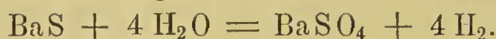
Für 100 cbm Gas wurden verbraucht:

75 Kg Coke à 0·03 Frcs. . . .	2 Frcs.	25 Cent.
55 „ Steinkohlen à 0·025 Frcs .	1 „	37 „
82 „ Kalk	0 „	82 „
	4 Frcs.	44 Cent.

[1]) Mem. Soc. Ital. XV. [2]) Bromeis, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. III, 82, und Dingl. pol. J. CLXIV, 33 (1859). [3]) B. Verver, L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne et l'éclairage au gaz Leprince. Leiden 1858, s. Bromeis a. a. O. [4]) Heurtebise, Dingl. pol. J. CXXCVI, 393 (1867). [5]) Fayes, Génie industriel 1860, 329, Dingl. pol. J. CLIX, 47.

Das Material für den Cubikmeter kostet demnach 4·5 Centimes.

Statt der Wasserzersetzung durch Kohle sind in den letzten Jahren einige andere Processe zur Ausführung gekommen, die Erwähnung verdienen. Von sehr beschränkter Anwendbarkeit ist der von Lenoir [1]) im Jahre 1867 vorgeschlagene Weg, Schwefelbarium durch Wasser zu zersetzen, wodurch schwefelsaures Barium und Wasserstoff gebildet wird, wie es die Gleichung ausdrückt:



$$BaS + 4\,H_2O = BaSO_4 + 4\,H_2.$$

Er ist nur da am Platz, wo die Fabrikation von Bariumsulfat (Permanentweiss) der Hauptzweck, die Wasserstoffgewinnung Nebenabsicht ist, wie es bei Lenoir der Fall war.

Eine werthvolle Veränderung haben Tessié du Motay und Maréchal [2]) in die Industrie eingeführt, insofern sie für Bereitung des Wassergases keinen Dampfkessel nöthig haben und, wie sie behaupten Brennmaterial ersparen, während die Abnutzung der vereinfachten Apparate wesentlich verringert wird. Sie erhitzen Kohle mit Natron, Kalkhydrat oder Barythydrat in eisernen Retorten und zersetzen so das chemisch gebundene Wasser dieser Basen, das von Kohlensäure auf dem gewöhnlichen Wege befreit wird. Dies Verfahren ist von der New-York Oxygen Company zur Ausführung gebracht worden, die in früher besprochener Weise (S. 15) den Cubikfuss Wassergas für den enormen Preis von 2 Cent. (etwa 1 Sgr.) verkauft (d. h. 1 cbm für $3^1/_2$ Rmk.) [3]). Das Gemenge von Kalk und Anthracit wird in ähnlichen Retorten erhitzt, wie sie oben bei Besprechung der Tessié du Motay'schen Sauerstoffbereitung beschrieben worden sind. Die Zersetzung nach der Gleichung:



$$C + CaO + 2\,H_2O = CaCO_3 + 2\,H_2$$

geht bei Rothgluth vor sich und dauert etwa 15 Minuten. Darauf wird durch Einleiten von Dampf über die erhitzte Masse Kalkhydrat zurückgebildet. Erst nach drei Wochen ist die Kohle darin erschöpft und wird durch neue Zufuhr von Anthracit ersetzt.

Dass das Leuchtgas grosse Mengen (30 bis 50 p.C.) freies Wasserstoffgas enthält, und zwar um so mehr davon, je höher die Temperatur der Retorten bei der Bereitung des Gases gesteigert wird, ist eine lange bekannte Thatsache. Tessié du Motay und Maréchal haben gleichzeitig mit Einführung des beschriebenen Verfahrens von dieser Thatsache Gebrauch gemacht, und Kohlengas über glühenden Kalk geleitet, um es in Kohle, hochsiedende Kohlenwasserstoffe und grosse Mengen von Wasserstoff zu zerlegen. Zu derselben Zeit (1868 und 1869) hat auch E. Vial [4]) diesen Weg eingeschlagen und die Gasausbeute durch „Decarburirung" dabei verdoppelt und selbst verdreifacht.

---

[1]) Lenoir, Wagn. Jahresb. 1867. 219, 259. [2]) Bull. Soc. Chem. 1868. I, 334. [3]) H. Vogel, Ber. Chem. Ges. III, 901. [4]) E. Vial, Génie industriel 1869, Dingl. pol. J. CII, 382.

Schinz[1]) bezweifelt den industriellen Erfolg dieses Verfahrens wegen des Aufwandes an Brennmaterial, während er berechnet, dass die Zersetzung von Wasser mittelst Kohle ein doppelt so wohlfeiles Leuchtmaterial giebt als Steinkohlengas. Auch hierbei scheint jedoch, wie sich bald ergeben wird, die Abnutzung des Apparates unberücksichtigt geblieben zu sein.

Fragen wir zunächst, wie der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Wasserstoff leuchtend gemacht wird, so treffen wir zwei wesentlich verschiedene Methoden an. Die erste derselben beruht auf Vermengung des Wassergases mit Kohlenwasserstoffen. Selligue benutzte bereits 1834[2]) zu Paris die durch Destillation des bituminösen Mergelschiefers von Autun gewonnenen Oele, um das Wassergas mit leuchtenden Kohlenwasserstoffgasen zu sättigen. White führte später das Wassergas durch Retorten, in welchen Harz oder Kohle in Leuchtgas verwandelt wurde, und sein Verfahren ward 1851 von Frankland[3]) sorgfältig geprüft, der einen darüber erstatteten sehr lobenden Bericht mit allgemeinen Sätzen schliesst, von welchen folgende die wesentlichsten sein dürften:

1. „Die Gasproduction aus gegebenen Gewichtsmengen gewöhnlicher Steinkohle oder Cannelkohle wird je nach der Qualität des angewandten Materials um 46 bis 290 p. C. vermehrt;
2. die Leuchtkraft desselben wächst um 12 bis 108 p. C., um so mehr, wenn man Steinkohlen anwendet, welche Gase von hoher Leuchtkraft erzeugen;
3. die Qualität des zurückbleibenden Theers nimmt ab, indem ein Theil desselben in Gase von starker Leuchtkraft verwandelt wird."

Zu bemerken ist, dass Theer damals den Werth nicht hatte, welchen die fortschreitende Industrie ihm seither verschafft hat.

Das White'sche Verfahren findet sich mit geringen Modificationen unter verschiedenen Namen wieder. Als „*Système Leprinee*" (*Gas mixte Leprinee*) ward dasselbe von industriellen Anstalten in Lüttich, von der Stadt Mastricht und einigen Anstalten der Vieille Montagne in Verviers eingeführt und von Verver 1848 in seiner oben angeführten Abhandlung kritisch beschrieben. Vier Jahre später arbeiteten Baldanus und Grüne ein ähnliches Verfahren aus[4]), für welches Schäffer und Walcker in Preussen ein Patent erhielten. Ihr Verfahren besteht darin, Wasserdampf durch Retorten zu leiten, in welchen Schieferkohle, Torf und andere Brennstoffe zur Rothgluth erhitzt werden. Es unterscheidet sich also von White's Process dadurch, dass die Erzeugung des Wasserstoffs und seine Carburirung in derselben Retorte vor sich

[1]) Schinz, Dingl. pol. J. CII, 388. [2]) Dumas, Handbuch der Chemie VII. [3]) Frankland, Ann. Chem. Pharm. LXXXII, 48. [4]) Journal für Gasbeleuchtung 1862, 63.

geht. Eine gewöhnliche Gasretorte von 8½ Fuss Länge soll nach demselben in 24 Stunden 8000 bis 9000 Cubikfuss dieses Gases liefern, und in einer Fabrik von Wagemann in Beuel bei Bonn, wo das Verfahren zur Anwendung gekommen ist, wurde für 1000 Cubikfuss desselben 1 Centner Schieferkohle consumirt.

Der Grundlage nach völlig verschieden ist die zweite Methode, den Wasserstoff zur Beleuchtung zu verwenden, welche 1846 Gillard zuerst in Passy bei Paris zur Ausführung brachte. Gillard[1]) setzte auf die Brenner, aus welchen das Wassergas ausströmt, Körbe aus Platindraht, die durch das entzündete Gas in helle Weissgluth geriethen, und nannte dasselbe deshalb Platingas (*Gaz platiné*). Die Unbeweglichkeit des Lichtes auch bei heftigem Winde, die Vermeidung von Glascylindern, welche nach Verver 22 p.C. Licht absorbiren, und die grosse Helligkeit gereichen dieser Methode zum Vortheile: wenn auch die Intensität des Lichtes Nachtheile im Gefolge hat. In Passy hat sich die Anwendung desselben nicht erhalten, dagegen führte die berühmte Fabrik galvanoplastischer Silberwaaren von Christofle & Co. in Paris[2]) dasselbe in ihren Werkstätten und Magazinen, die Stadt Narbonne selbst zur Beleuchtung ihrer Strassen ein. Bei einem Gasverbrauch von 3·234 Cubikfuss (0·1 cbm) pr. Stunde entsprach daselbst die Leuchtkraft derjenigen von 5·22 Normalkerzen, und die Laternen konnten in Narbonne, dessen Strassenbeleuchtung Verver als vollkommen bezeichnet, in einer Entfernung von 50 m von einander aufgestellt werden.

In neuerer Zeit, besonders seit der Vereinfachung der Wasserstoffbereitung durch Tessié du Motay und Maréchal (s. o.), hat man auch in Paris aufs Neue Versuche zur Beleuchtung grosser Plätze und Strassen mit „Platingas" angestellt. Beobachter können Carricaturen jedoch nicht ungerechtfertigt finden, in welchen Pariser Witzblätter jener Zeit die Spaziergänger auf der Strasse bis zu Kindern auf dem Arm und Hunden in der Gosse mit Augenschirmen ausstatteten, um ihre Sehkraft zu schonen.

Die technische Literatur hat die Eigenthümlichkeit, dass sie wohl die Einführung neuer Methoden bekannt macht, uns über die Bewährung derselben aber meistentheils im Dunkeln lässt. Sie führt ziemlich vollständige Register über die Geburten, sehr unvollständige aber über die weiteren Lebensschicksale und über die Todesfälle von Erfindungen, und so sind wir auch über die bleibenden Erfolge der Wasserstoffbeleuchtung mit einer einzigen Ausnahme bisher ohne Nachricht geblieben.

Nur über Versuche, welche die Stadt Elisabeth im Staate New-Jersey in Amerika mit Wassergas anstellte, sind Resultate negativer

---

[1]) Siehe den Bericht von O. Henry: J. pharm. [3] XVII, 105. Dingl. J. CXVI, 222 und die oben angeführten Berichte von Bromeis u. von Verver.
[2]) Wagner, Handbuch der Technologie 1873, II, 371.

Art im Jahre 1865 veröffentlicht worden [1]). Starke Abnutzung der Apparate, grosse Betriebskosten, unverhältnissmässiger Consum an Brennmaterial haben die Methode daselbst scheitern lassen.

Um so wünschenswerther erschien es zu erfahren, wie sich dieselbe in Europa bewährt habe und hierauf gerichtete Bemühungen sind durch die Güte mehrerer Herren Correspondenten nicht ohne Erfolg geblieben. Ihr Schicksal in Belgien geht aus dem Auszuge eines Briefes vom 15. März 1874 hervor, welchen Herr L. de Koninck, Professor der Chemie an der Universität zu Lüttich, die Freundlichkeit hatte, in dieser Angelegenheit an den Schreiber dieser Zeilen zu richten: „Das System Leprince, welches bekanntlich in der Einführung kleiner Mengen Wassers in die Retorten besteht, in welchen Steinkohle destillirt wird, hatte kurze Zeit lang einen gewissen Erfolg (*une certaine vogue*) vor allem durch zahlreiche Reclamen, durch welche man ihm aufhalf. Sein hauptsächlicher Vortheil sollte, wie bekannt, darin liegen, dass er das Gas aus der Retorte austrieb, wozu man heute den Gebrauch des Exhaustors oder Aspirators vorzieht."

„In Belgien ist dies System nie zur öffentlichen Beleuchtung benutzt worden. Es diente nur in einigen Fabriken. Seit dem Tode seines Erfinders, welcher vor einigen Jahren eintrat, spricht man nicht mehr davon und es ist, wenn nicht überall, so doch, wenn ich nicht irre, grösstentheils wieder verlassen worden. Das ist der Fall mit der Vieille-Montagne u. s. w."

Durch einen gefälligen Brief vom 18. März 1874 bestätigte Herr Landolt, Professor der Chemie am Polytechnicum zu Aachen, diese Angaben. Nur im Cockerill'schen Etablissement in Seraing sollte nach ihm gewordenen Mittheilungen die Anwendung des Wassergases noch fortbestehen; in der Simonis'schen Tuchfabrik zu Verviers dagegen nie über das Stadium ungünstiger Versuche hinausgelangt sein, wenn auch verschiedene technologische Schriften entgegenstehende Mittheilungen gegeben haben. In Mastricht, wo das Wassergas längere Zeit zur öffentlichen Beleuchtung diente, hat man, wie Herr Professor Landolt in Erfahrung gebracht hat, dasselbe nicht bewährt gefunden und es vor zwei Jahren (1872) durch Steinkohlengas ersetzt. Directe Anfragen an die städtischen Behörden daselbst sind ohne Erwiderung geblieben.

Die oben mitgetheilte Angabe der Einführung des Drummond'schen Lichtes in englische Militairanstalten veranlasste ferner eine Anfrage bei dem Chemiker des Kriegsministeriums, Herrn Dr. Abel in Woolwich, und die folgende gefällige Rückantwort unter dem 20. April 1874: „In Bezug auf Ihre Anfrage betreffs der Einführung des Kalklichts in militairischen Gebäuden habe ich mitzutheilen, dass kurze Zeit hindurch

[1]) Wagn. Jahresber. 1865, 758.

zu der von Ihnen angegebenen Periode Versuche damit in zweien unserer Etablissements gemacht worden sind, dass aber die Frage der Einführung niemals in ernstliche Erwägung gezogen worden ist."

Die Beleuchtung der galvanoplastischen Anstalt von Christofle mit Wasserstoff ist ebenfalls von nur kurzer und lange vergangener Dauer gewesen. Wir verdanken dieser Firma die folgenden Angaben unter dem Datum des 21. April 1874: „In Antwort auf Ihren Brief vom 17. d. theilen wir Ihnen mit, dass die Anwendung des Wasserstoffs in unserer Fabrik seit dem Jahre 1853 aufgehört hat, gewisser Schwierigkeiten (*inconvénients*) halber, die sich dabei herausstellten, und dass wir die bezüglichen Documente nicht mehr bewahren."

Es blieb noch übrig, über die weiteren Schicksale des sogenannten Platingases in Narbonne Nachrichten einzuholen und um dies mit Sicherheit zu können, bot sich kein anderer Weg, als die Gefälligkeit der städtischen Verwaltung in Anspruch zu nehmen. Der Herr Maire von Narbonne hatte die Güte, die an ihn gestellte Bitte vollkommen zu erfüllen, und unter dem 16. März das folgende ebenso lehrreiche wie charakteristische Schreiben zu unterzeichnen:

„Die Lage Preussens und Frankreichs seit dem Kriege muss mir in Bezug auf eingeholte Erkundigungen die grösste Behutsamkeit auferlegen. Da es sich jedoch um ein rein wissenschaftliches Interesse handelt, habe ich den Brief, mit welchem Sie mich beehrt haben, dem Herrn Abbé Prax mitgetheilt, dem Chemiker des landwirthschaftlichen Comitiums von Narbonne, welcher sich lange mit jener Frage beschäftigt hat. Ich beehre mich, Ihnen eine Copie der Notiz zu übersenden, welche derselbe mir zugestellt hat."

Notiz über das Wassergas in Narbonne von 1855 bis 1865.

Im Mai 1855 wurde ich von der Municipalität nach Paris entsandt, um das Wassergas von Passy zu prüfen. Mein Bericht datirt vom 8. Juni 1855. Die Stadt nahm diese Methode der Erleuchtung und Heizung an und schloss mit der Compagnie, welche sich die Narbonnaise nannte, einen Vertrag ab.

Seit 1856 war das System von Passy in Narbonne in Ausführung. Nur die Brenner haben wir in mehreren Beziehungen abgeändert, weil die von Passy nicht widerstandsfähig genug waren. Die hohe Temperatur der Retorten verursachte zuweilen den Verlust eines Ofens, und nach manchen Verlusten verliess man das System der Retorten zu Gunsten eines anderen Apparates, des „Cubilot" (s. o. den Apparat von Fayes). Gegen Ende von 1858 heizte man denselben mit Holzkohle, die man ihrer Kostspieligkeit wegen bald durch Coke ersetzte. Zur selben Zeit brachten wir an den Brennern und Platinkörben wichtige Veränderungen an, indem wir die letzteren aufhingen, statt sie aufzusetzen.

Die Beleuchtung mit Wasserstoff ist glänzend, aber empfindlich (*délicat*). In den Strassen müssen die Laternen gut geschlossen sein. Ein Windstoss zerdrückt den glühenden Platindocht; der Staub führt Sand hinzu, der Platinsilicium bildet und allmählich nimmt das Platin selbst eine schädliche krystallinische Structur an und verflüchtigt sich sogar zum Theil.

In Narbonne aber mangelte gegen Ende der Existenz der Compagnie Narbonnaise jede Sorgfalt. Der Leiter der Gesellschaft, Herr Crouzet, war Weinhändler in Paris geworden. Jede Ueberwachung fehlte, und die Erleuchtung war in der That zuletzt unerträglich geworden. So kam man dazu, im Jahre 1865 Kohlengas einzuführen. Was die Heizung anlangt, so kann meiner Ansicht nach nichts an Bequemlichkeit und Wohlfeilheit mit dem Wassergas concurriren. . . . . .

Narbonne, den 15. März 1874. Prax,
Chemiker des landwirthschaftlichen Comitiums.

Auf Grundlage dieser Acten müssen die bisherigen Processe der Wasserstoffbeleuchtung offenbar zu deren Ungunsten entschieden werden, wenn es sich dabei um etwas Anderes handeln soll, als um Projectionen von Objecten und transparenten Bildern für die Zwecke des Hörsaals oder der Bühne.

Die Wiener Ausstellung repräsentirte die Wasserstoffbeleuchtung in keiner Weise und lieferte dadurch einen weiteren negativen Beweis davon, dass dieselbe allgemeinere Anwendungen nicht gefunden hat.

Ein seit lange bekannter Uebelstand derselben beruht auf dem hohen Diffusionscoëfficienten des Wasserstoffs, also in dem Entweichen desselben durch die Poren und feinen Spalten der Röhrenleitungen, ein Umstand, der um so gefährlicher wirkt, als der Wasserstoff sich nicht wie Leuchtgas sofort durch den Geruch bemerkbar macht. Die Diffusionscoëfficienten der Gase stehen nach Graham's Versuchen im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte.

Ist nun die Leichtigkeit ein Nachtheil für die Röhrenleitung des Wasserstoffs, so haben wir schliesslich die Vortheile zu untersuchen, welche derselben Eigenschaft entspringen.

Ein lang gehegter Traum schien sich im November 1782 erfüllen zu sollen. Die Brüder Etienne und Joseph Montgolfier liessen zu Avignon mit Hilfe erwärmter Luft den ersten Ballon gen Himmel steigen [1]. Mit leicht verständlichem Enthusiasmus jauchzte die Bevölkerung von

[1]) Die historischen Details über Luftschifffahrt sind, wo nicht andere Quellen genannt sind, der vortrefflichen Zusammenstellung Louis Figuiers in den „Merveilles de la Science", II, 423 bis 626 entnommen. Vergl. auch Marion, Les Ballons. Paris 1867 und Fonvielle, La Science en Ballon. Paris 1869.

Annonay ihnen zu, als sie das Experiment am 4. Juni des folgenden Jahres in grösserem Maassstabe wiederholten, und König, Hof und Hauptstadt beglückwünschte die Erfinder, als sie es zu Versailles bald darauf mit neuem Glanze unternahmen. Das Reich der Lüfte schien der Menschheit gewonnen zu sein; der Raum ihr keine Schranken mehr entgegenzusetzen. Heute sehen wir mit kälterem Blicke auf jene Erfindung zurück, die trotz ihres neunzigjährigen Alters noch in der Kindheit geblieben ist. Noch immer kann von einem Durchschiffen der Luft nicht die Rede sein, da der unlenkbare Ballon, weit entfernt die Lüfte zu beherrschen, vielmehr ihr Spielball geblieben ist. Aber ein Schritt geschah zur Erreichung jenes Zieles, als Charles (Professor der Physik am Conservatoire des Arts et Métiers in Paris) der erwärmten Luft im Ballon das Wasserstoffgas substituirte. In Verbindung mit den Gebrüdern Robert, geschickten Mechanikern, leitete Charles am 27. August 1783 in den Champs-Elysées die Erhebung des ersten Wasserstoffballons, der seither als Charlière von der Montgolfière unterschieden ward. Beide Systeme wurden, das eine im November, das andere im December desselben Jahres zu den ersten Luftreisen benutzt. Denn bis dahin hatte man die Ballons ohne Bemannung steigen lassen oder doch nur Thiere mit ihnen in die Höhe geschickt. Der erste Durchschiffer der Lüfte, Pilâtre de Rozières, hatte die Idee, beide Systeme zu vereinigen. Sie wurde die Ursache seines Todes. Das Feuer der Montgolfière entzündete den Wasserstoff der Charlière und zerschellt fielen Luftschiff und Schiffer am 15. Juni 1785 auf die Kalkfelsen der Küste von Boulogne herab. Die Veranlassung zu dieser unglücklichen Combination lag offenbar in dem Wunsche, durch Schüren oder Auslöschen des Feuers den Ballon zum Steigen oder zum Sinken zu bringen, ein Plan, der das Mitnehmen von Ballast unnöthig macht, und der sich noch in einem vor Kurzem erschienenen Aufsatze des Hauptmanns Gaede (Lehrer der Kriegsschule zu Hannover) wiederfindet [1]) und mit den hinreichenden Vorsichtsmaassregeln wohl praktisch werden kann. Seit Pilâtre de Rozières bis heute sollen 3700 Luftschifffahrten unternommen und nur 16 Todesfälle, meist durch Montgolfièren veranlasst, bekannt geworden sein [2]), obwohl das Meer wiederholt von Luftschiffern überflogen wurde. Nicht lange nach seiner Entdeckung ward der Luftballon für praktische und ideelle Zwecke verwerthet. Coutelle führte ihn zu Recognoscirungen in die Armee ein und trug bei der Schlacht von Fleurus 1794 nach Carnot's Aussage zum Erfolge wesentlich bei. Hauptmann Gaede in dem oben angeführten Aufsatze andererseits hält die Erfolge, welche durch Ballons, namentlich bei Recognoscirungen von Festungen bei früheren Feldzügen

---

[1]) Gaede, Ueber den Bau gefesselter und lenkbarer Luftschiffe. Berlin, Mittler 1873. [2]) Stephan, Weltpost und Luftschifffahrt. Berlin 1874.

sowohl wie im Deutschen Kriege 1870 und 1871 erreicht worden sind, für gering. Napoléon I. sah die militairischen Erfolge der Ballons seiner Zeit nicht günstiger an. Nach seiner Rückkunft aus Aegypten, wo der Versuch, den Eingeborenen europäische Superiorität durch das Steigen eines Ballons zu demonstriren, an deren fatalistischer Indolenz gescheitert war, schloss er die militairisch-aërostatische Schule, welche unter Coutelle's und Conti's Leitung in Meudon begründet worden war, offenbar, weil er ihre militairischen Leistungen gering achtete.

Noch früher als dem Genie des Krieges und erfolgreicher hat die Luftschifffahrt der Meteorologie und der Physik gedient. Schon Charles hatte seine Expedition für die Zwecke dieser Wissenschaften benutzt. Am 18. Juli 1803 folgte ihm Robertson, der von Hamburg aus eine Höhe von 7400 m erreichte und zu bemerken glaubte, dass der Erdmagnetismus nicht nur, sondern auch die Reibungselektricität in der Höhe an Intensität abnehme. Diese Angaben veranlassten ein Jahr später die grossen Forscher Biot und Gay-Lussac zwei erfolgreiche Luftfahrten zu unternehmen. Sie widerlegten die oben angeführten Meinungen Robertson's, erkannten die Abnahme der Feuchtigkeit der Luft mit der Höhe und machten zahlreiche und werthvolle meteorologische Beobachtungen. Aus der grössten Höhe, welche sie erreichten, 6500 m, brachte Gay-Lussac Luft zurück und fand, dass sie dieselbe Zusammensetzung habe wie die Luft niederer Regionen, zu jener Zeit ein Resultat von fundamentaler Bedeutung. Die zuletzt genannten Luftfahrten sind sämmtlich mit Hilfe des Wasserstoffes ausgeführt worden. Als die Gasbeleuchtung sich mehr und mehr verbreitete, opferte man der Bequemlichkeit, mit welcher das Leuchtgas sich darbot, die grössere Triebkraft auf, welche der leichtesten aller Luftarten innewohnt. Barral und Bixio führten in Frankreich 1850 ihre wissenschaftliche Expedition mit Hilfe des Leuchtgases aus; ebenso Glaisher im Jahre 1864 in England die seinige, und auch die zahlreichen Luftfahrten, die zur Unterhaltung der Menge, aus Abenteuerlust oder zu besonderen Zwecken seither ausgeführt wurden, bedienten sich meistens desselben Materials. Green gelangte 1836 mit seiner Hilfe in 16 Stunden von London bis Weilburg in Nassau, Flammarion und Godard 1867 von Paris bis Solingen, 70 Meilen in $12\frac{1}{2}$ Stunden durchmessend. Nadar, welcher hoffte, vom Luftschiff aus photographische Kartenaufnahmen machen zu können, hatte seinen Ballon „le Géant" von 6000 cbm Inhalt mit Leuchtgas gefüllt, als er am 18. October 1863 die Strecke von Paris bis Hannover nicht ohne Gefahr zurücklegte. In neuester Zeit ist man wiederum zum Wasserstoffgase zurückgekehrt. Aber noch in jenen vier Monaten der grossartigsten Belagerung einer Capitale, von welcher die Geschichte weiss, als Paris für seinen Verkehr mit der Aussenwelt allein auf Brieftauben und Luftschifffahrt angewiesen war, die nun zu so eminenten Diensten berufen ward wie nie zuvor, auch damals zwang

die Noth, das Leuchtgas vorzuziehen, weil es mit den geringsten Schwierigkeiten beschafft werden konnte [1]). Von 65 Ballons, welche zwischen dem 28. September und 22. Januar Paris verliessen, wurden 91 Passagiere, 363 Tauben und $2^1/_2$ Millionen Briefe mitgenommen und meistens wohlbehalten abgeliefert. Denn nur fünf Ballons geriethen in die Hände der deutschen Armeen, einer fiel in München, der andere in Wetzlar nieder, einer verschwand spurlos, vermuthlich im Meer; von einem anderen fand man im Herbst 1873 die Fetzen in einem Baum zu Port Natal im südöstlichen Afrika wieder. Alle übrigen wurden glücklich herabgelassen ausserhalb des Radius unserer Belagerungsarmee in Frankreich oder auf neutralem Boden: einer in Belgien, drei in Holland, einer sogar auf einem Schneefelde Norwegens, 60 Meilen nördlich von Christiania, 180 Meilen von Paris, die zu durchfliegen 15 Stunden genügt hatten [2]).

Mehr als je ward in jener Zeit die Lenkbarkeit der Ballons als ein tiefes Bedürfniss empfunden. Von Montgolfier's Zeitgenossen hatten sich Viele, darunter bekannte Physiker und Mathematiker, wie Meusnier, Monge, Lalande u. A. für die Ausführbarkeit dieses Problems ausgesprochen. Unfruchtbare und theilweise absurde Versuche es zu lösen, lagen in Menge vor. Der berühmte Erfinder des Injectors, Henry Giffard, hat sich nicht abschrecken lassen, im Jahre 1852 neue Experimente in dieser Richtung auszuführen, und Gedanken, welche Meusnier und Giffard zur Ausführung brachten, liegen auch den neuesten Versuchen zu Grunde. Statt der herkömmlichen Form gab Giffard zum Zwecke seiner Lenkbarkeit dem Ballon die fischartige Form des Schiffes. Eine Dampfmaschine, deren Schornstein, um Feuersgefahr zu vermeiden, nach unten gerichtet ward, und deren Dampf gleichzeitig benutzt wurde, den Zug zu unterhalten, lenkte eine Schraube, genügend, um den Ballon zu drehen, aber freilich von zu geringer Kraft, um den starken Wind zu besiegen, welcher das Luftschiff Giffard's am 25. September dahintrieb. Die öffentliche Gunst wandte sich darauf einem Projecte der Luftschifffahrt zu, das allen bisherigen Plänen entgegengesetzt war. Ponton d'Amecourt, de la Landelle und Nadar wollten versuchen, durch blosse Maschinenkraft, ohne Anwendung leichter Gase, die Luft der Höhe und Länge nach zu durchschneiden. Die Autorität Babinet's stützte dies Project, dem nach Helmholtz [3]) die physikalische Grundlage fehlt und das in der Ausführung fehlschlug.

Als die Pariser Ausstellung von 1867 die allgemeine Aufmerksamkeit jedem industriellen Fortschritt zuwandte, erhielt Giffard den Auftrag, dem grossen Publicum die Luftschifffahrt mittelst eines

---

[1]) Saint-Edme: La Science pendant le siège de Paris. 1871, 62.
[2]) Stephan: Weltpost und Luftschifffahrt. Berlin 1874. [3]) Helmholtz, Berl. Akad. Ber. und Verhandl. d. Vereins für Gewerbfleiss in Preussen 1873, 326 ff.

Wasserstoffballons zugänglich zu machen. Er construirte einen Ballon von 5000 cbm Inhalt, dessen Füllung, mit Wasserstoff aus Eisen und Schwefelsäure in Holzfässern entwickelt, sich auf ebenso viele Francs stellte. Später wurde das Gas von ihm für den 20. Theil jenes Preises durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen dargestellt, eine Methode, deren sich übrigens bereits Coutelle 1794 bedient hatte. Der Ballon lag an einem Drahtseil von 300 m Länge und war mit kunstreicher Sicherheit befestigt. Eine Dampfmaschine von 50 Pferdekräften wickelte das Drahtseil ab und holte den Ballon und seine Passagiere zurück, wenn er die erlaubte Höhe erreicht hatte. Da dieselbe gering genug war, um die Ausdehnung des Gases keine Gefahr bringen zu lassen, war Giffard im Stande, den Ballon durch Ventile zu verschliessen, statt ihn unten offen zu lassen. So betrug der Verlust an Gas durch Diffusion täglich nur etwa 15 cbm, der in dreitägigen Intervallen leicht ersetzt werden konnte.

Der nächste Antrieb, den die Luftschifffahrt erhielt, war nicht mehr festliche Freude, sondern der Ernst des Krieges, die Belagerung von Paris. Die *Académie des Sciences* beauftragte ihr Mitglied, Dupuy de Lôme, Versuche über die Lenkbarkeit des Ballons anzustellen, und die Regierung lieferte die dazu erforderlichen Mittel. Dupuy gab seinem Ballon [1]) die fischartige Form des Giffard'schen von 1852 und stattete ihn, um im Winde seine Form stabil zu erhalten, mit einem mehr oder weniger Luft enthaltenden in seinem Innern befindlichen Nebenballon (*Ballonnet*) aus, der an Volum einem Zehntel des Hauptballons entsprach. Durch Ventile konnte die Luft aus dem Nebenballon entweichen oder durch einen Blasebalg von der Gondel aus wieder zugeführt werden, nach einem Plan, welchen Meusnier bereits 1783 erdacht hatte, um den Ballast zu ersetzen. Eine besonders stabile Aufhängungsart der Gondel, sowie der für Gas undurchdringliche Firniss (aus Gelatine und Tannin in Holzessig bestehend) zeichnete Dupuy's Ballon vor seinen Vorgängern aus. Die ihn bewegende Schraube ward nicht durch eine Dampfmaschine, sondern durch acht Menschen in Bewegung gesetzt.

Der Ballon, 3450 cbm messend, mit aus Eisen und Schwefelsäure entwickeltem Wasserstoff gefüllt, stieg von 14 Personen bemannt am 1. Februar 1872 von Vincennes aus in die Höhe. Nach zwei Stunden ward er 106 Km davon in Noyon herabgelassen. Ein Anemometer erlaubte Dupuy die erzielte selbstständige Bewegung des Ballons auf 2·82 m in der Secunde festzustellen, während die des Windes 16 bis 17 m betrug, und die Richtung des Ballons mit der des Windes einen Winkel von 12^0 machte. Die Lenkbarkeit des Ballons war also, wenn auch nur in einem sehr bescheidenen Maasse, erreicht worden, genügend für

[1]) Dupuy de Lôme: Note sur l'Aërostat. Paris, Gautier-Villars 1872.

ruhige Luft, unzureichend, um selbst mässige Winde zu besiegen. Auch die erreichte Geschwindigkeit war eine geringe. Beide Bedingungen des Erfolges bleiben an die Benutzung stärkerer Kraftmaschinen und die letztere wieder an die Vergrösserung der Tragfähigkeit des Ballons, d. h. also seiner relativen Leichtigkeit bei vergrössertem Volum geknüpft.

Von hohem Werthe sind deshalb die Betrachtungen, welche kürzlich Helmholtz [1]) über das Verhältniss des Volums zum Widerstand und zu der Geschwindigkeit von Schiffen und Luftballons veröffentlicht hat. Hiernach ist die Geschwindigkeit von Dupuy's Ballon nicht weit hinter der Grenze zurückgeblieben, welche die Rechnung als die mit einem Ballon von solcher Grösse erreichbare anzeigt. Um langsam gegen eine frische Brise anzugehen, müsste bei den heute zur Disposition stehenden Kraftmaschinen das Volum des Ballons $3^1/_2$mal grösser sein, als der untergetauchte Theil des grössten Linienschiffes. An die Festigkeit des Gewebes, aus welchem der Ballon besteht, werden dabei kaum erfüllbare Ansprüche gestellt, und in der That sind die Erwartungen der Erfinder nicht über die Hoffnung hinausgegangen, bei ruhiger Luft den Ballon lenken zu können. Um bei Vergrösserung der Motoren (der Schraube oder der Räder) doch die nöthige Festigkeit zu bewahren, müssen dieselben gleichfalls dicker und stärker gemacht werden. „Man kann sparsam nur arbeiten mit langsam bewegten grossflächigen Motoren, und diese in den nöthigen Dimensionen ohne zu grosse Belastung des Ballons herzustellen wird eine der grössten praktischen Schwierigkeiten sein."

Mit diesem Satze schliesst Helmholtz seinen Aufsatz und die Aussichten, welche aus demselben folgen, stehen weit zurück hinter schwärmerischen Prophezeiungen Solcher, die sich mehr ihren Hoffnungen als nüchternen wissenschaftlichen Betrachtungen ergeben.

Die Lenkbarkeit der Luftschiffe ist an drei Bedingungen geknüpft: an die Herstellung von Ballons vom kleinsten Volumgewicht, an die Beschaffung von leichten widerstandsfähigen Motoren und an Kraftmaschinen, die mit geringer Schwere eine grosse Leistungsfähigkeit verbinden. In wie weit die Chemie etwa durch das Aluminium der Erfüllung der letzteren Bedingungen vorgearbeitet hat, wird die Zukunft entscheiden. Für die erste derselben hat sie bereits vor 90 Jahren im Wasserstoff eine Erfüllung gefunden, welche die Neuzeit vollständig anerkannt hat.

Der Besprechung des Wasserstoffs und Sauerstoffs sollte die der industriellen Behandlung und Verwendungen des Wassers folgen. Dieselben sind jedoch so vielseitig, um nicht zu sagen allgegenwärtig,

[1]) Helmholtz, Berl. Akad. Ber. 1873, 501 ff.

dass sie sich der Uebersicht entziehen, und die wichtigsten aus ihrer Zahl finden in besonderen Capiteln dieses Berichtes ihre Besprechung.

Die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff treten jedoch bekanntlich noch zu einer zweiten Verbindung, dem Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2, zusammen, welche in neuester Zeit in der Industrie eine gewisse Geltung zu gewinnen beginnt.

Wasserstoffsuperoxyd.

Im Jahre 1818 liess Thénard Säuren auf Bariumsuperoxyd einwirken und erhielt Lösungen, die ausserordentlich reich an Sauerstoff waren und die denselben mit auffallender Leichtigkeit abgaben. Er sah dieselben für höhere Oxydationsstufen der Säuren an, bis er bald darauf die wahre Natur der Substanz erkannte.

Seine Darstellungsmethode, welche auch heute noch angewandt wird, ist die folgende. Eine bekannte Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird in einem Becherglase mit 8 bis 10 Volumen Wasser verdünnt einer Kältemischung ausgesetzt. Eine etwas geringere Menge von Bariumsuperoxyd als nöthig ist, um die Säure zu neutralisiren, möglichst frei von anderen Oxyden, namentlich von Manganoxyd, welche die Ausbeute verringern würden, wird dann mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und allmählich der Säure zugesetzt, in welcher es sich ohne Aufbrausen lösen muss. Darauf fügt man mit Vorsicht verdünnte Schwefelsäure zu, um den aufgelösten Baryt als Sulphat niederzuschlagen und um Chlorwasserstoffsäure herzustellen, die so auf eine neue Menge Bariumsuperoxyd reagiren kann. Nachdem die Flüssigkeit vom unlöslichen Bariumsulfat abfiltrirt ist, setzt man wie vorhin allmählich eine neue Menge breiförmigen Bariumsuperoxyds hinzu. Derselbe Process der Präcipitation mit Schwefelsäure, der Filtration und des Zusatzes von Superoxyd wird mehrmals wiederholt. Nach dem sechsten oder siebenten Zusatz enthält die Flüssigkeit eine hinreichende Menge von Wasserstoffsuperoxyd. Nur wo es darauf ankommt, dasselbe völlig frei von Säuren zu haben, unterwirft man es jetzt noch einer successiven Behandlung mit Silbersulfat und Bariumhydrat. Die filtrirte Lösung wird in einer Schale im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet.

Pelouze fügt einen Brei von Bariumsuperoxyd zu einer Lösung von Fluorkieselwasserstoffsäure und filtrirt vom Fluorkieselbarium die Wasserstoffsuperoxydlösung ab. Dupré[1]) und Balard bedienen sich einer Lösung von Kohlensäure in Wasser für denselben Zweck, indem sie sehr kleine Mengen fein gepulvertes Bariumsuperoxyd allmählich eintragen.

In neuester Zeit hat J. Thomsen die folgende Modification des

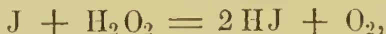
---

[1]) Dupré, Compt. rend. LV, 736 u. 758.

Thénard'schen Verfahrens vorgeschlagen [1]). Fein geriebenes Bariumsuperoxyd oder das käufliche sogenannte Hydrat wird durch Eintragen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird alsdann so viel Barytwasser hinzugesetzt, dass die fremden Oxyde und Kieselsäure niedergeschlagen werden, und dass sich ein schwacher Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat bildet. Die Lösung wird alsdann filtrirt und mit concentrirtem Barytwasser in hinlänglicher Menge versetzt, wodurch sich, wie Brodie [2]) 1863 bekannt machte, krystallinisches Bariumsuperoxydhydrat niederschlägt. Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Chlorwasserstoffsäure reagirt. Das also erhaltene Hydrat lässt sich in feuchtem Zustande in verschlossenen Gefässen sehr lange unzersetzt bewahren. Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd wird es in verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Man kann die Concentration der letzteren bis auf 1 Gewichtstheil Schwefelsäure in 5 Gewichtstheilen Wasser ohne Nachtheil steigen lassen. Wenn die Lösung bis zu schwach saurer Reaction abgestumpft ist, lässt man das Bariumsulfat absetzen und filtrirt.

Die drei zuletzt genannten Vorschläge sind als industriell zu bezeichnen. Da Wasserstoffsuperoxyd bei — 30° noch nicht fest wird, so kann man seine Lösungen concentriren, indem man sie unter 0° abkühlt und das Wasser ausfrieren lässt. Hierzu bedient sich Houzeau des Carré'schen Apparats [3]). Eine grosse Schwierigkeit bietet der industriellen Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds seine grosse Zersetzlichkeit. Nur in angesäuerter Lösung und auch in solcher nur mit grosser Vorsicht kann dieser Körper in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Holzkohle sowie einige Oxyde und Metalle zersetzen ihn durch blossen Contact, am heftigsten Silber, Gold und Platin im pulverförmigen Zustande.

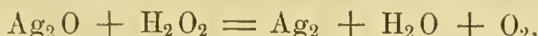
Dass es ein heftiges Oxydationsmittel ist und in der Kälte bereits arsenige Säure in Arsensäure, Schwefelblei in Bleisulfat und die niedrigeren Oxyde von Mangan, Eisen, Kobalt, Barium, Strontium und Calcium in die höchsten Oxydationsstufen dieser Metalle überführt, auch Arsen und andere Elemente sofort vollständig oxydirt, hat wenig Auffallendes. Höchst überraschend und merkwürdig aber müssen die Beobachtungen Thénard's erscheinen, welche Brodie (1850) und bald darauf Schönbein erweiterten und erklärten, wonach Wasserstoffsuperoxyd nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch als mächtiges Reductionsmittel wirkt, dass es Jod in Jodwasserstoffsäure überführt:



$$J + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2,$$

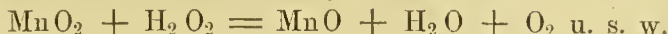
[1]) Thomsen, Ber. Chem. Ges. VII, 74. [2]) Pogg. Ann. CXXI, 372.
[3]) Houzeau, Mon. Scient. 1868, 175.

dass es aus Silberoxyd metallisches Silber abscheidet:



$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2,$$

dass es Braunstein zu Manganoxydul reducirt:



$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2 \text{ u. s. w.}$$

Bei diesen Reactionen treten immer zwei Atome Sauerstoff zu einem Molecule zusammen und hierin findet die merkwürdige Erscheinung ihre Erklärung. Zuweilen wirkt das Wasserstoffsuperoxyd fast gleichzeitig oxydirend und reducirend und diese Fälle dienen am besten zu seinem Nachweis. So führt es Chromsäure, CrO_3, vorübergehend in Ueberchromsäure über, die jedoch sehr bald in Chromoxyd und freien Sauerstoff zerfällt. Fügt man daher zu Wasserstoffsuperoxyd einige Tropfen einer Kaliumchromatlösung und etwas Salzsäure und schüttelt mit Aether, so färbt sich dieser tiefblau durch Ueberchromsäure, bald aber (besonders rasch, wenn kein Aether zugegen ist) entwickelt sich Sauerstoff und es bleibt grüne Chlorchromlösung zurück.

Ebenso treten gleichzeitig beide Wirkungen auf, wenn Eisenvitriol- und Indigolösungen mit Wasserstoffsuperoxyd gemengt werden. Das Eisenoxydul wird vorübergehend höher oxydirt und sofort wieder zurückgebildet, während der Sauerstoff auf den Indigo übertragen wird und diesen entfärbt.

Durch diese Wirkungen, Reduction und Oxydation, welche das Wasserstoffsuperoxyd in höchster Potenz zeigt, ist ihm seine industrielle Laufbahn vorgezeichnet. Diese beiden Leistungen, obgleich einander entgegengesetzt, erfüllen für eine bestimmte technische Aufgabe denselben Zweck: sie bleichen. Schweflige Säure und Zinkstaub, kräftige Reductionsmittel, ebenso wie Chlor und Ozon, kräftige Oxydationsmittel, werden, die einen wie die anderen, als Bleichmittel angewendet. Um wie viel mehr musste nicht diese Aufgabe dem Wasserstoffsuperoxyd zufallen?

Schon Thénard hatte gefunden, als er, um dessen Geschmack kennen zu lernen, diesen Körper auf die Zunge brachte, dass sie weiss wurde. Auch die Oberhaut ward dadurch unter Erregung von heftigem Jucken entfärbt. Lakmus zeigte, ohne dass es zuvor geröthet wurde, ebenso wie Curcumapapier Entfärbung.

Chevreul[1]) stellte 1863 vergleichende Versuche über die entfärbende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds an. Eine concentrirte Lösung färbte Veilchensyrup bald grün, indem Sauerstoff frei ward. Zu den folgenden Versuchen wurden verdünnte Farblösungen genommen, nämlich Veilchensyrup, Lakmustinktur, Rothholzabkochung, Blauholzabkochung. Die Resultate waren die folgenden:

---

[1]) Chevreul, Compt. rend. LV, 735.

Dauer der Einwirkung	Veilchen	Lakmus	Rothholz	Blauholz
10 Minuten	Unmerkliche Entfärbung	Geringe Entfärbung	Uebergang in Rosa	—
24 Stunden	Vollständige Entfärbung	Fast vollständige Entfärbung		Uebergang in Gelb
80 Stunden	Vollständige Entfärbung aller Lösungen.			

Die Entfärbung durch Wasserstoffsuperoxyd geht demnach langsamer vor sich als durch Chlor. Tessié du Motay und Maréchal[1]) nannten es als eines der Agentien, welche sie zum Bleichen von Geweben vorschlugen, indem sie dieselben nach der Bleiche mit übermangansaurem Kalium in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu tauchen empfahlen. Aber viel früher bereits war von Thénard[2]) selbst dieser Körper als Bleichmittel für einen speciellen Zweck, nämlich zur Restauration alter Oelgemälde und Zeichnungen angewandt worden. Bleiweiss, welches auf alten Gemälden durch die allmähliche Wirkung von Schwefelwasserstoff geschwärzt ist, wird durch verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat verwandelt und dadurch in seiner ursprünglichen Farbe wieder hergestellt. Eine schöne Zeichnung von Rafael mit aufgelegtem Weiss, welches schwarze Flecken erhalten hatte, wurde durch eine Lösung, die höchstens ihr fünf- bis sechsfaches Volum an disponiblem Sauerstoff enthielt, vollkommen gereinigt und das Papier litt dabei nicht.

Eine sonderbare, bis dahin geheim gehaltene Anwendung dieses Bleichmittels hat vor Kurzem A. v. Schrötter[3]) an die Oeffentlichkeit gezogen. Seit einigen Jahren kommen mit der Etiquette „Eau de fontaine de Jouvence, golden", Fläschchen mit etwa 140 cbcm einer farblosen Flüssigkeit in den Parfümerieläden grösserer Städte zum Verkauf. Der dafür geforderte Preis beträgt 20 Frcs. und ihnen verdankt, wie sich herausstellt, jenes fatale Blond der Haare seine Entstehung, welches zwischen Aschgrau und Hochgelb in der Mitte stehend, durch eine gewisse pikante Unnatur die Aufmerksamkeit der Beschauer und die Neugier der Wissbegierigen herausfordert. Nach v. Schrötter's Mittheilung ist dies Geheimmittel nichts als eine durch ihre starke Verdünnung und durch Zusatz einer geringen Menge von Säure, wie es scheint Salpetersäure, haltbar gemachte Lösung von Wasserstoffsuper-

---

[1]) Tessié du Motay u. Maréchal, Bull. Soc. d'Encour. 1867, 472, Dingl. pol. J. CXXCIV, 526. [2]) Pélouze et Frémy, Traité de Chimie 1861, 1, 290. [3]) Schrötter, Ber. Chem. Ges. 1874, 980.

oxyd. Dieselbe enthält nach der angeführten genauen Untersuchung etwa ihr sechsfaches Volum an disponiblem Sauerstoff: 1000 g der Lösung würden danach 8·6 g disponiblen Sauerstoff oder 18·3 g Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Wie es sich bei einer leicht zersetzlichen Substanz voraussehen lässt, enthalten jedoch nicht alle Flacons Lösungen von derselben Stärke. Eine im Berliner Universitätslaboratorium ausgeführte Prüfung constatirte in einem Volum der Lösung 9·4 bis 9·8 Volum an disponiblem Sauerstoff, entsprechend in einem Liter 13·6 g O oder 28·9 g H_2O_2. Ein Flacon zu 20 Frcs. bietet dem Käufer also etwa 2·5 bis 4 g dieser Substanz in Lösung dar, die in der That ihren Zweck völlig, wenn auch langsam, innerhalb vier bis sechs Tagen, erfüllt und die ungemein grosse Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds in auffallender Art beweist. Der Name des Parfümeurs, welcher so erfolgreich auf die Börsen seiner Zeitgenossinnen zu speculiren verstand und auch der Nachwelt nicht verborgen bleiben sollte, ist E. H. Thiellay in London. Vielleicht ist er unabsichtlich der Begründer einer Wasserstoffsuperoxydindustrie geworden, die sich fortan auch ernsterer Anwendungen zu erfreuen haben mag. Vielleicht selbst ist er nicht der erste oder doch nicht der einzige Haarentfärber gewesen, wie aus einer gleich mitzutheilenden Notiz hervorgeht. Es ergiebt sich nämlich dass, was v. Schrötter zur allgemeinen Kenntniss gebracht, einzelnen Eingeweihten schon früher bekannt war. So erscheint es nach einem gefälligen Briefe des Herrn Commercienraths Schering (dat. Berlin, 3. Juli 1874), in welchem es heisst: „Das Bleichen der Haare, Federn u. s. w. mit Wasserstoffsuperoxyd hat sich wohl bewährt; der grösste Uebelstand ist nur die leichte Zersetzbarkeit des Materials. Es wird für den genannten Zweck in England und Frankreich als *golden hair water* oder auch *Auricome* in grossen Mengen bereitet und verwendet. Auch in meiner Fabrik wird es häufiger zu gleichen Zwecken verlangt.“ Aehnlich spricht sich in Briefen vom 20. und 27. Juli 1874 Herr J. Williams (von der Firma Hopkin & Williams in London) aus, welcher jedoch durch ihm eigenthümliche Vorsichtsmaassregeln haltbare Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd mit 10 bis 20 Volum an disponiblem Sauerstoff (3 bis 6 Gewichtsprocent H_2O_2) herzustellen angiebt. Die schwächere Lösung, welche sich Monate lang unverändert erhalten soll, wird zu 8 Rmk. pr. Kg (in grösseren Quantitäten zu 6 Rmk.), die stärkere Lösung zum doppelten Preise verkauft. Die im Berliner Laboratorium gefundene oben angegebene Sauerstoffmenge der Thiellay'schen Lösung, welche wohl aus der angeführten Fabrik stammen mag, entspricht ziemlich genau dem schwächeren dieser Präparate. Da die Flasche, als die Bestimmung ausgeführt wurde, bereits vier Wochen lang geöffnet, nur halb angefüllt und mit einem gewöhnlichen Kork versehen war, so scheint die Haltbarkeit der Lösung in der That für die meisten Zwecke zu genügen.

Das Wasserstoffsuperoxyd würde nicht der erste Körper sein, dessen industrielle Anwendung von geringfügigen Anfängen ausgehend allmählich unvorhergesehene Ausdehnung gewänne. Auch das Silbernitrat diente als Haarfärbemittel der Eitelkeit der Welt, lange bevor es in der Photographie zu ihrer Umgestaltung beitrug. v. Schrötter[1]) spricht deshalb gewiss mit Recht den Wunsch aus, dass das Wasserstoffsuperoxyd als Handelsartikel zu einem mässigen Preise allgemein zugänglich werden möge und Böttger[2]) befürwortet, wie bereits seiner Zeit Geiger in seinem Lehrbuch der Pharmacie[3]), dessen Aufnahme in den Arzneischatz. Dass es sich für den letzteren besser eignet als Sauerstoffgas, Ozon oder gar Ozonwasser (!) liegt auf der Hand. Während ferner die Ozonbleiche des Elfenbeins (s. o.) nur in starkem Sonnenlichte des Sommers vorgenommen werden kann, würde das Wasserstoffsuperoxyd ohne Zweifel ähnliche Zwecke auch mit Ausschluss des Lichtes erfüllen.

---

[1]) v. Schrötter, s. o. [2]) Böttger, Polytechnisches Notizblatt, 1873, 13. [3]) Geiger, Handbuch der Pharmacie, 4. Aufl., bearb. v. Liebig, I, 213.

Ueber Trinkwasser.

Von Dr. **Edward Frankland**,

Professor der Chemie an der Royal School of Mines in London.

Aus dem Englischen von **A. W. H.**

Lange fortgesetzte Beobachtungen, sowie sorgfältige Zusammenstellung und sichtendes Studium der Lebensstatistik haben allmählich die Ueberzeugung begründet, dass das Trinkwasser eines der wichtigsten Medien ist, durch welche gewisse epidemische Krankheiten, wie Cholera, Typhus, Durchfall und Ruhr verbreitet werden. Was namentlich Cholera und Typhus anlangt, so ist man zu dieser Ueberzeugung durch die Ergebnisse von Versuchen gelangt, welche in riesengrossem Maassstabe und auf Kosten des Lebens vieler Tausende von Menschen angestellt worden sind. Diese Ergebnisse zeigen so folgerichtig, als dies der Natur der Sache nach nur möglich ist, dass die Excrete von Personen, welche mit den genannten Krankheiten behaftet sind, das Vermögen besitzen, bei anderen Individuen, in deren Organismus sie auf irgend eine Weise eindringen, die nämlichen Krankheitserscheinungen hervorzurufen und dass sie diese inficirenden Eigenschaften selbst dann nicht verlieren, wenn sie in grossen Mengen Wassers vertheilt werden. Für den näheren Nachweis dieser Thatsachen kann der sechste Bericht der *Rivers Pollution Commission* angezogen werden. Die inficirten Excrete gelangen hauptsächlich auf drei verschiedenen Wegen in das Trinkwasser: 1) dadurch, dass sich das Sielwasser von Städten, Dörfern etc. dem Wasser von Bächen oder Flüssen beimischt, denen später Trinkwasser entnommen wird; 2) dadurch, dass der flüssige Inhalt von Sielen, Cloaken und Senkgruben durch poröse Zwischenwände in benachbarte Brunnen oder Wasserbehälter einsickert und 3) dadurch, dass die Excrete als Dünger auf cultivirtes Land gebracht werden, dessen Abläufe mit Wasser, welches häuslichen Zwecken dient, in Berührung kommt.

Durch die Feststellung dieser Thatsachen und die furchtbaren Folgen, zu welchen ihre Vernachlässigung für die Bewohner sowohl ganzer

Ortschaften als auch vereinzelter Häuser geführt hat, ist im Laufe der letzten zehn Jahre die allgemeine Aufmerksamkeit mit grossem Nachdruck einem eingehenden Studium des Trinkwassers zugelenkt worden, dessen Ergebnisse in den folgenden Abschnitten zusammengefasst sind:

1) Verbesserungen in der Methode der chemischen Analyse des Trinkwassers, 2) Reinheit des Wassers, aus Quellen verschiedenen Ursprungs; 3) Reinigung des Wassers.

I. Verbesserungen in der Methode der chemischen Analyse des Trinkwassers.

Vor dem Jahre 1864 waren den Chemikern befriedigende Methoden bekannt für die quantitative Bestimmung 1) der in dem Wasser gelösten Gase, 2) der suspendirten mineralischen sowohl als organischen Substanzen, 3) des Gesammtgehaltes gelöster fester Bestandtheile, 4) des Ammoniaks und 5) der Härte oder seifezerstörenden Wirkung des Wassers. Allein sie besassen keine zuverlässigen Verfahrungsweisen für die Bestimmung der gelösten organischen Substanzen und des in der Form von Nitraten und Nitriten in dem Wasser vorhandenen Stickstoffs, obwohl es gerade diese Bestimmungen sind, welche vorzugsweise Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Zuträglichkeit des Wassers bieten, die erstere insofern sie wirklich vorhandene Verunreinigung nachweist, die letztere insofern sie einen berechtigten Schluss auf früher stattgefundene Verunreinigung des Wassers mit thierischen Substanzen gestattet. Man hatte versucht, bezüglich der gelösten organischen Substanzen experimentale Aufschlüsse zu gewinnen, 1) durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen der beim Verdampfen einer gewissen Menge Wassers erhaltene feste Rückstand erleidet; 2) durch Bestimmung des Volums einer gestellten Lösung von Kaliumpermanganat, welches ein gegebenes Volum Wasser entfärbt. Der Glühverlust des festen Rückstandes hat sich als eine sehr unzuverlässige Anzeige erwiesen, um daraus die Menge der vorhandenen organischen Substanzen zu folgern. Er kann ausschliesslich von verbrannter organischer Materie herrühren, ja es kann selbst eine grössere Menge organischer Substanzen vorhanden sein als der Glühverlust anzeigt, insofern ein Theil der letzteren bei der Veraschung in feuerbeständige Cyanide oder Cyanate übergeführt wird, andererseits wieder kann der Glühverlust ausschliesslich durch Verflüchtigung von Mineralsubstanzen bei der Glühtemperatur bedingt werden. Die Interpretation der analytischen Resultate war mithin eine so unsichere, dass sie als unnütz bezeichnet werden durfte. Darauf hat man versucht, die Menge der an dem Glühverluste betheiligten organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat zu bestimmen. Eine Lösung dieses Salzes überträgt rasch

Sauerstoff an viele Substanzen, welche sich mit diesem Elemente verbinden können. Wenn man z. B. eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Oxalsäure mit Permanganatlösung versetzt, so wird die Oxalsäure schnell zu Kohlensäure und Wasser oxydirt und man hat durch den Versuch festgestellt, dass in diesem Falle 8 Theile reiner krystallisirter Oxalsäure fast genau 1 Thl. Sauerstoff aus dem Kaliumpermanganate aufnehmen, indem letzteres in Mangansulfat übergeht. Bei dieser Umwandlung verschwindet die reich violette Farbe der Permanganatlösung und an dem Nichtmehrverschwinden dieser charakteristischen Färbung ist die Beendigung der Oxydation leicht und sicher zu erkennen. Mit Oxalsäure verläuft diese Reaction in erwünschtester Weise. Leider ist dies aber mit anderen, in Wasser aufgelösten organischen Substanzen keineswegs der Fall, wie aus folgender Tabelle erhellt. Dieselbe verzeichnet die Ergebnisse von Versuchen, welche mit zehn durch bekannte Mengen verschiedener organischer Substanzen (in einem Falle durch eine bekannte Menge Natriumnitrits) künstlich verunreinigten Wasserproben angestellt worden sind.

Name der Substanz, von welcher 3 Thle in 100 000 Thln Wasser enthalten waren	Nach 10 Minuten absorbirter Sauerstoff	Nach 6 Stunden absorbirter Sauerstoff	Der Berechnung nach zur vollständigen Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Theile organischer Substanz in 100 000 Thln Wasser
Arabisches Gummi	0·0102	0·0350	3·55	3·00
Rohrzucker	0·0064	0·0152	3·37	3·00
Stärke	0·0143	0·0302	3·55	3·00
Gelatine	0·0792	0·1836	6·76	3·00
Kreatin	0·0080	0·0172	6·59	3·00
Alkohol	0·0093	0·0164	6·26	3·00
Harnstoff.	0·0092	0·0119	6·40	3·00
Hippursäure . . .	0·0328	0·0600	5·90	3·00
Kryst. Oxalsäure .	0·3747	0·3750	0·38	3·00
Natriumnitrit . .	0·6910	0·6913	0·00	0·00

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass von den untersuchten neun verschiedenen Arten organischer Substanzen nur die Oxalsäure vollständig oxydirt wurde, während selbst nach Verlauf von sechs Stunden Harnstoff, Hippursäure und Kreatin, drei Körper, welche in mit Sielwasser verunreinigtem Wasser leicht vorkommen können, im günstigsten Falle

kaum den funfzigsten Theil der zu der vollständigen Oxydation derselben der Rechnung nach erforderlichen Menge Sauerstoff aufnahmen. Auf der anderen Seite absorbirt das Mineralsalz Natriumnitrit, immer gleiche Gewichte vorausgesetzt, weit schneller und energischer Sauerstoff als alle oben untersuchten organischen Substanzen.

Die vor 1864 angewendeten Methoden für die Bestimmung des in der Form von Nitraten und Nitriten vorhandenen Stickstoffs waren umständlich und unzuverlässig.

Erst zu Anfang des Jahres 1867 wurden erfolgreiche Versuche gemacht, diese unerfreuliche Fehlerquelle aus der Analyse des Trinkwassers zu beseitigen. Zu jener Zeit begann man Verfahrungsweisen auszubilden, welche gestatten, einerseits die Hauptelemente der organischen Materie, den Kohlenstoff und den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, andererseits aber die Menge des in der Form von Nitraten auftretenden Stickstoffs auf eine einfache und sichere Weise zu ermitteln. Das erstere Verfahren besteht darin, 1 l. Wasser, dem man 15 cbcm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zugesetzt hat, in einer Glasschale abzudampfen. Die schweflige Säure zersetzt sowohl die Carbonate als auch die Nitrate und Nitrite, in dem einen Falle Kohlensäure, im anderen Stickstoff entwickelnd. Der Rückstand wird sorgfältig aus der Glasschale entfernt, mit Kupferoxyd gemischt und in dem Vacuum einer Verbrennungsröhre verbrannt, aus welcher vermittelst einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe die durch Verbrennung entstandenen Gase einem geeigneten, über der Quecksilberwanne befestigten Gefässe zugeführt werden. Auf diese Weise wird eine Mischung von Kohlensäure und Stickstoff erhalten, aus deren Analyse sich die Quantitäten „organischen Kohlenstoffs" und „organischen Stickstoffs" ableiten lassen, welche in dem Wasserrückstande enthalten sind. Die Zuverlässigkeit der mit Hilfe dieses Verfahrens gewonnenen Ergebnisse ist von einigen Vorsichtsmaassregeln abhängig, welche genau eingehalten werden müssen [1]). Die Handhabung der Apparate ist nicht ganz einfach und bedarf daher eines sorgfältig geschulten Experimentators. Allein wenn diesen Bedingungen Genüge geleistet ist, so liefert das Verfahren — wie eine siebenjährige, mehrere Tausende von Wasseranalysen umfassende Erfahrung gelehrt hat — Ergebnisse, welche allen praktischen Anforderungen genügen. So führt die Untersuchung eines Wassers, welches für 100 000 Thle einen Zusatz von 1·957 Thln Chininsulfat erhalten hatte, zu folgenden Zahlen:

---

[1]) E. Frankland und H. E. Armstrong, Chem. Soc. J. XXI, 77; vergl. auch Sutton, Volumetr. Analysis, 255.

	Wirklich vorhanden.	Analytisch ermittelt. I.	II.
Organischer Kohlenstoff in 100 000 Thln Wasser	0·857 Thl.	0·912	0·904
Organischer Stickstoff in 100 000 Thln Wasser	0·100 Thl.	0·0996	0·098

Bei einem anderen Wasser waren auf 100 000 Thle 0·9785 Thle Chininsulfat zugesetzt worden. Man fand:

	Wirklich vorhanden.	Analytisch ermittelt. I.	II.	III.
Organischer Kohlenstoff in 100 000 Thln Wasser	0·429	0·435	0·442	0·440
Organischer Stickstoff in 100 000 Thln Wasser	0·050	0·047	0·048	0·048

Endlich gab ein drittes Wasser, bei welchem der Zusatz von Chininsulfat 0·09785 Thle auf 100 000 Thle betragen hatte, nach dem Verdampfen und der Verbrennung:

	Wirklich vorhanden.	Analytisch ermittelt. I.	II.	III.
Organischer Kohlenstoff in 100 000 Thln Wasser	0·043	0·047	0·050	0·055
Organischer Stickstoff in 100 000 Thln Wasser	0·005	0·006	0·005	0·006

Diese nahe Uebereinstimmung erscheint um so bemerkenswerther, wenn man bedenkt, dass die wirkliche Gewichtsmenge des in 1 l. des untersuchten Wassers vorhandenen Stickstoffs in der letztangeführten Versuchsreihe nur 0·00005 g beträgt, eine Gewichtsmenge, welche sich mit Hilfe selbst der schärfsten ponderalen Methoden kaum mehr ermitteln lässt.

In ihrer Anwendung für die Untersuchung eines gegebenen Wassers lässt sich die Genauigkeit dieser Methode begreiflich nur durch die Gleichartigkeit der Ergebnisse prüfen, welche in Duplicatanalysen erhalten werden. Es scheint von Interesse, zur Bethätigung des Gesagten, die Ergebnisse einiger mit Hilfe des neuen Verfahrens ausgeführten Wasseranalysen zu verzeichnen.

Wasser von Londoner Wasserleitungen.

		I.	II.
Themse	Organischer Kohlenstoff	0·280	0·285
	do. Stickstoff	0·032	0·035
River Lea	Organischer Kohlenstoff	0·157	0·148
	do. Stickstoff	0·026	0·030
New River	Organischer Kohlenstoff	0·231	0·239
	do. Stickstoff	0·042	0·042
Kent-Company	Organischer Kohlenstoff	0·054	0·056
	do. Stickstoff	0·016	0·017

Für die Bestimmung des organischen Stickstoffs hat man eine viel einfachere Methode in Vorschlag gebracht. Sie gründet sich auf die bemerkenswerthe Umwandlung, welche Albumin und einige andere organische Substanzen bei lange fortgesetztem Kochen mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat erfahren, wobei der Stickstoff ganz oder theilweise in Ammoniak übergeht. Leider ist diese Umwandlung selten oder niemals vollständig; ebenso ist das Verhältniss des entwickelten Stickstoffs zu dem Gesammtgehalte für verschiedene Classen organischer Substanzen, wie z. B. für Strychnin, Narcotin und Chinin, ein wechselndes. Für die verschiedenen Gattungen organischer Materie, welche im Trinkwasser und in anderem Wasser vorhanden sind, hat man gefunden, dass der entwickelte Stickstoff zwischen der Hälfte und weniger als einem Achtel des Gesammtgehaltes schwankt. Es scheint daher, dass diese Methode keine zuverlässigen Ergebnisse liefert; überdies trägt sie dem organischen Kohlenstoffe keine Rechnung, dessen Bestimmung nicht minder wichtig ist, als die des organischen Stickstoffs.

Von den obenangeführten neuen Methoden für die Bestimmung des in Form von Nitraten und Nitriten vorhandenen Stickstoffs gründet sich die erste auf die Umwandlung des Stickstoffs dieser Salze in Stickoxyd. Zu dem Ende wird der feste Rückstand, welcher beim Verdampfen eines halben Liters Wasser (behufs Bestimmung des Gesammtgehaltes an festen Bestandtheilen) erhalten wird, mit einer kleinen Menge destillirten Wassers übergossen und zur Ueberführung der Chloride in Sulfate mit einem kleinen Ueberschusse von Silbersulfat behandelt. Das filtrirte Wasser wird bis zum Volum von wenigen cbcm eingedampft. Man vermischt es mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, um es alsdann in einer geeigneten Glasröhre heftig mit Quecksilber zu schütteln. In drei bis fünf Minuten ist die Reaction vollendet, so dass das entwickelte Stickoxyd nur noch über Quecksilber in eine Messröhre gebracht zu werden braucht, um gemessen zu werden. Da das Volum des eingedampften Wassers ein halbes Liter betrug, das Stickoxyd aber gerade das doppelte Volum des in ihm enthaltenen Stickstoffs einnimmt, so giebt das abgelesene Stickstoffvolum das Volum Stickstoff an, welches in der Form von Nitriten und Nitraten in einem Liter Wasser enthalten ist. Aus diesen Daten lässt sich die Gewichtsmenge Stickstoff in dieser Form für 100 000 Thle Wasser mit Leichtigkeit berechnen [1]. Durch die Gegenwart organischer Materie im Wasser wird die Genauigkeit dieser Methode nicht beeinträchtigt, wohl aber ist das Vorhandensein einer sehr grossen Menge von festen Bestandtheilen hinderlich, wie sie im Meerwasser oder in Mineralwassern vorkommt. In diesen Fällen ist daher dieses Verfahren nicht anwendbar.

---

[1] E. Frankland u. H. E. Armstrong, Chem. Soc. J. XXI, 101.

Bei Anwendung der zweiten Methode für die Bestimmung des in der Gestalt von Nitriten und Nitraten vorhandenen Stickstoffs wird letzterer in Ammoniak übergeführt, dessen Menge man mit Hilfe der Nessler'schen Flüssigkeit ermittelt. 200 cbcm Wasser mit kaustischem Natron bis zu stark alkalischer Reaction versetzt, werden in einer Porcellanschale rasch bis auf 70 cbcm eingedampft und in einen hohen Cylinder gegossen, in welchem sich einige Fragmente Aluminiumfolie befinden. In fünf bis sechs Stunden ist der ganze Stickstoff der salpetrigsauren und salpetersauren Salze in Ammoniak verwandelt, welches abdestillirt und mittelst der Nessler'schen Flüssigkeit bestimmt wird. Das Verfahren ist genau, so lange die Menge der vorhandenen organischen Materie gering ist, bei grösseren Mengen wird es fehlerhaft, da die organische Materie beim Kochen mit Alkali gleichfalls Ammoniak entwickelt.

Die Anwendung dieser verbesserten Methode für die Untersuchung mehrerer Tausende verschiedener theils reiner, theils verunreinigter Wasser hat in unzweifelhafter Weise festgestellt, dass lösliche thierische Stoffe, wie sie in den Sielwässern, in dem Inhalt der Cloaken und Senkgruben und endlich im Dünger vorkommen, bei ihrem Uebergang in Bäche, Ströme und Seen nur äusserst langsam, dagegen in den Poren des offenen Landes sehr schnell oxydirt werden. Wo die Oxydation eine vollständige ist, gehen diese Stoffe geradezu in Mineralsubstanzen auf; der Kohlenstoff verwandelt sich in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser, während der Stickstoff die Form theilweise von Ammoniak, vorzugsweise aber von Salpetersäure und salpetriger Säure annimmt, welche mit den dem Wasser der Erde entnommenen Basen Nitrate und Nitrite erzeugen, und auf diese Weise die Kunde der Verunreinigung durch Fäcalsubstanzen oder analoge Materien verzeichnen, welche das Wasser, seit es zum letzten Male als Regen zur Erde niederkam, erfahren hat.

Es schien von Interesse, einen concreten Ausdruck für die Grösse dieser früheren Verunreinigung mit thierischen Substanzen zu gewinnen, über welchen uns die Kenntniss der Vergangenheit des Wassers Auskunft giebt. Einen solchen Ausdruck hat man erhalten, indem man als Maassstab der Vergleichung das Durchschnittsquantum gebundenen Stickstoffs wählt, welches nach den Analysen von A. W. Hofmann und H. M. Witt[1]) 100 000 Thle des Londoner Sielwassers (*Sewage*) in Lösung enthalten. Wenn man in Einheiten dieses Maassstabes die frühere thierische Verunreinigung eines Wassers nach der Menge von Ammoniak, von Nitraten und Nitriten bemisst, welches es in Lösung hält, so darf man nicht ausser Acht lassen, dass das Regen-

---

[1]) Hofmann und Witt, First Appendix to the Report of the Metropolitan Main Drainage-Commission 1857.

wasser selbst diese Substanzen, obwohl nur in äusserst geringer Menge, enthält. Die mittlere Quantität Stickstoff im Regenwasser haben sehr zahlreiche Analysen zu 0·032 Thln in 100 000 ergeben, und wenn man diesen Betrag von der Menge Stickstoff (in der Form von Ammoniak, von Nitraten und Nitriten) abzieht, welche die Analyse eines Trinkwassers ergeben hat, so bleibt nur selten ein Rest, es sei denn das Wasser durch thierische Materien verunreinigt gewesen. So fand man, dass von 198 Gebirgswassern, welche von der *Rivers Pollution Commission* gesammelt und untersucht wurden, nur 19 in 100 000 Thln mehr als 0·032 Thle Stickstoff in der Form von Ammoniak, Nitraten und Nitriten enthielten, und unter diesen letzteren wiederum war keines, von dem man hätte sagen können, dass die Möglichkeit einer Verunreinigung mit thierischen Stoffen absolut ausgeschlossen gewesen wäre. Ebenso zeigten von 21 Quellwassern unzweifelhaft unbefleckten Ursprungs nur zwei einen etwas grösseren Gehalt als 0·032 Thle, und auch bei diesen war der Ueberschuss ein sehr geringer.

Hat man die angeführte Zahl in Abzug gebracht, so bezeichnet der Rest, wenn ein solcher bleibt, den Stickstoff, welcher der Oxydation thierischer in das Wasser gelangter Stoffe seinen Ursprung verdankt. So enthält ein Wasser, in welchem die Analyse 0·326 Thle Stickstoff (in der Form von Ammoniak, von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen) in 100 000 Thln nachgewiesen hat, 0·326 — 0·032 = 0·294 Thle Stickstoff von thierischer Materie stammend. Dies ist nun in der That die Menge des gebundenen Stickstoffs, welcher in 2·940 Thln des Durchschnittsinhaltes der Londoner Siele enthalten ist, und deshalb sagt man, ein solches Wasser zeigt in 100 000 Thln 2·940 Thle früherer thierischer Verunreinigung oder in anderen Worten, 100 000 Pfd. Wasser enthalten den mineral gewordenen Rückstand einer Menge thierischer Materie, welcher dem in 2·940 Pfd. mittleren Londoner Sielwassers enthaltenen entspricht.

II. Reinheit des Wassers aus Quellen verschiedenen Ursprungs.

Die verbesserten analytischen Methoden, welche oben skizzirt wurden, haben eine erschöpfende Untersuchung von Trinkwassern verschiedensten Ursprungs ermöglicht. Diese Untersuchung, welche in umfassendem Maassstabe von der *Rivers Pollution Commission* ausgeführt wurde, ist dem Wasser durch alle Phasen seines Kreislaufes gefolgt. Wasser, wie es die Wolke bald nach ihrer Verdichtung aus farblos durchsichtigem Dampfe zur Erde niedersendet, Wasser, wie es in Bächen und Strömen fliesst, nachdem es den Boden, auf welchen es fiel, gewaschen hat, Wasser, wie es sich nach dem Durchsickern durch

verschiedene geologische Formationen in verschiedener Tiefe ansammelt, das Wasser endlich nach seiner Rückkehr in den Ocean ist nach einander Gegenstand der Forschung gewesen. Diese Forschung zeigt, dass das Wasser alsbald nach seinem Heraustreten aus dem dampfförmigen Zustande schon als Wolke und Regen mit atmosphärischen Beimengungen mehr oder wenigor verunreinigt wird. Auf der Erde angelangt fliesst es über deren Oberfläche oder sickert durch Schichten, welche bis zu einem gewissen Grade löslich sind und es nimmt alsdann weitere Verunreinigungen auf, welche diejenigen vermehren oder ersetzen, welche es der Atmosphäre entlehnt hatte. Wasser wird auf diese Weise für häusliche Zwecke bald mehr, bald weniger geeignet.

Trinkwasser lassen sich zweckmässig in folgender Weise classificiren.

1) Regenwasser.
2) Bergland-Tagewasser *(upland surfaee water).*
   a) Bergland-Tagewasser aus nicht kalkigen Schichten oder Schichten, welche weder Calciumcarbonat noch Calciumsulfat enthalten.
   b) Bergland-Tagewasser aus kalkigen Schichten.
3) Tagewasser von cultivirtem Lande:
   a) von nichtkalkigen Schichten,
   b) von kalkigen Schichten.
4) Flachbrunnenwasser.
5) Tiefbrunnenwasser:
   a) aus nichtkalkigen Schichten,
   b) aus kalkigen Schichten.
6) Quellwasser:
   a) aus nichtkalkigen Schichten,
   b) aus kalkigen Schichten.

Die ausführliche Untersuchung von Wassern, welche der Oberschicht der wichtigsten geologischen Formationen Grossbritanniens entnommen wurden oder welche diese Formationen durchsickert hatten, bietet willkommene Anhaltspunkte für die Beurtheilung des relativen Werthes der diesen verschiedenen Quellen entstammenden Trinkwasser. Die Ergebnisse dieser Forschung lassen keinen Zweifel über die Quellen, welche das beste Wasser für den Hausgebrauch liefern; sie zeigen, dass das Regenwasser allerdings die kleinste Menge von feuerbeständigen Verunreinigungen, keineswegs abor die kleinste Menge von der am meisten zu fürchtenden Verunreinigung, nämlich von organischer Materie, enthält. Der Regentropfen verdichtet in seiner Masse den organischen Staub und Schmutz eines gewaltigen atmosphärischen Luftvolums, die man jedesmal in der Atmosphäre schweben sieht, wenn sie von einem Sonnenstrahl beleuchtet werden. Obwohl das Regenwasser, wenn es von den Dächern von Häusern gesammelt wird, welche entfernt von

Städten stehen, und wenn man überdies Sorge trägt, es zweckmässig aufzubewahren und zu filtriren, ganz unzweifelhaft ein gutes und gesundes Trinkwasser zu liefern im Stande ist, so begegnet man einem solchen trinkbaren Regenwasser doch nur in höchst seltenen Fällen. Wenn man dagegen das Regenwasser von der Oberfläche uncultivirten Bodens ableitet, in Seen oder Sammelteichen aufspeichert und durch Sand filtrirt, so erhält es alle Eigenschaften eines für sämmtliche Zwecke des Haushalts und zumal der Fabrikation wohlgeeigneten Wassers. Zahlreiche grosse Städte Englands sowohl als Schottlands werden mit solchem Wasser versorgt. Nichtkalkigen Schichten giebt man als Sammelgrund den Vorzug; alsdann ist das Wasser weich und lässt sich mit Vortheil zum Waschen und zu der Mehrzahl von industriellen Operationen verwenden. Es ist fast immer zuträglich, ist indessen des Oefteren wegen Anwesenheit grösserer Mengen gelöster Torfsubstanz von weniger gutem Geschmack. Diesem Uebel kann indessen durch Anwendung von Sandfiltern wesentlich gesteuert werden. Das Wasser, welches Liverpool den Abhängen des Rivington Pike entnimmt, wird auf diese Weise gereinigt. Dies ist indessen der einzige dem Verfasser bekannt gewordene Fall solcher Reinigung; in der Regel hält man derartiges Wasser für hinreichend gereinigt, wenn man es längere Zeit in den Sammelteichen sich hat absetzen lassen.

Wenn schon rasches Filtriren durch eine Sandschicht von wenigen Fuss Tiefe, welche einen Theil der gelösten organischen Materie zurückhält, die Beschaffenheit des Wassers wesentlich zu bessern vermag, so kann es nicht befremden, dass sich diese Verbesserung noch in weit höherem Maasse zu erkennen giebt, wenn das Wasser tiefen Brunnen oder Quellen entnommen wird, zu denen es sich erst durch das langsame natürliche Hindurchsickern durch dicke Schichten von Gestein und Erde seinen Weg bahnen musste. Unter diesen Umständen kommt die kräftig oxydirende Wirkung des porösen und durchlüfteten Bodens auf die in dem Wasser gelöste organische Materie zur vollen Geltung, kann doch selbst unter den weit minder günstigen Bedingungen zeitweise unterbrochener künstlicher Abwärtsfiltration dem Sielwasser beinahe der ganze Gehalt an gelöster organischer Materie entzogen werden. Es ist daher begreiflich, dass Wasser, welches weit weniger organische Materie enthält als Sielwasser, durch die natürliche Filtration, welche es in Tiefbrunnen- oder Quellwasser verwandelt, nahezu oder vollständig gereinigt wird. Andererseits hat man gefunden, dass Berührung mit der Luft allein, selbst wenn ihre oxydirenden Eigenschaften durch heftiges Schütteln mit dem Wasser möglichst zur Geltung kommen, auf die Entfernung verunreinigender organischer Materie aus dem Wasser eine verhältnissmässig nur geringe Wirkung ausübt.

Wasser, welches von cultivirtem Land abfliesst, ist stets mehr oder weniger mit der organischen Materie des Düngers verunreinigt. Solches

Wasser findet sich in grosser Menge in Flüssen und Strömen, nachdem sie das Gebirge verlassen haben. Selbst wenn es von den Sielwassern der Städte und Dörfer vollständig unbefleckt geblieben, ist es für häusliche Zwecke nicht brauchbar, allein, wenn es noch weiter durch Aufnahme von Fäcalsubstanzen verunreinigt wird, so ist sein Gobrauch als Trinkwasser oder für culinare Zweeke geradezu mit Gefahr für die Gesundheit verbunden. Noch viel gesundheitsgefährlicher ist das Wasser der Flachbrunnen, ganz einerlei aus welcher geologischen Formation sie schöpfen, zumal aber wenn sie sich, wie dies in der Regel der Fall ist, in der Nähe von Sielen, Cloaken oder Senkgruben befinden. In vielen Fällen hat sich der Ausbruch epidemischer Krankheiten in Städten und Dörfern mit Sicherheit auf den Gebrauch solchen Wassers zurückführen lassen; und man hat Grund zu glauben, dass das sporadische Auftreten von Typhus in isolirten Landhäusern nicht selten derselben Ursache zuzuschreiben ist.

Was Zuträglichkeit, guten Geschmack und allgemeine Anwendbarkeit als Trinkwasser und für den Gebrauch in der Küche anlangt, so lässt sich aus den vorliegenden Untersuchungen die folgende Classification aufstellen, in welcher die Wasser nach ihrer Güte und nach der Quelle, aus welcher sie stammen, geordnet sind.

Zuträglich	1) Quellwasser 2) Tiefbrunnenwasser 3) Bergland-Tagewasser	vortrefflichen Geschmacks.
Verdächtig	4) Regenwasser 5) Tagewasser von cultivirtem Land	ziemlich guten Geschmacks.
Gefährlich	6) Flusswasser mit Sielwasser verunreinigt. 7) Flachbrunnenwasser	guten Geschmacks.

Für ausschliesslich häusliche Zwecke sollte der Vorzug stets dem Quell- und Tiefbrunnenwasser, selbst vor Bergland-Tagewasser gogeben werden und nicht nur, weil sie in chemischer Hinsicht reiner und auch besseren Gesehmacks sind, sondern auch weil sie sieh ihrer physikalischon Eigenschaften halber ganz besonders für den Hausgebrauch eignen. Sie sind fast durchgehends klar, farblos und durchsichtig, Eigenschaften, welehe sie in hohem Grade als Trinkwasser empfehlen, während die Gleichmässigkeit ihrer Temperatur das ganze Jahr hindurch im Sommer erfriseht und im Winter allzuschnelles Gefrieren verhindert. Der Besitz eines solchen Wassers ist ein unschätzbares Gut für die Gemeinde, dessen Erhaltung und Verwerthung denen, welche über die öffentliche Gesundheitspflege zu wachen haben, nicht warm genug ans Herz gelegt werden kann.

Die vorstehenden Bemerkungen gelten ausschliesslich für Wasser, welches zum Trinken oder zum Gebrauch in der Küche bestimmt ist, Anwendungen, welchen allerdings, vom sanitären Standpunkte aus betrachtet, eine vorwaltende Wichtigkeit beiwohnt. Allein eine grosse Menge des für Haushaltszwecke verwertheten Wassers dient zum Waschen, während es in manchen Städten massenhaft für industrielle Operationen verwendet wird. Für alle diese Zwecke ist eine erste Bedingung, dass das Wasser weich sei, eine Eigenschaft, welche mit denen der Zuträglichkeit und des reinen Geschmacks nicht immer Hand in Hand geht. Nach der Weichheit classificirt nehmen die Wasser verschiedenen Ursprungs folgende Rangordnung ein:

1) Regenwasser,
2) Bergland-Tagewasser,
3) Tagewasser von cultivirtem Land,
4) Verunreinigtes Flusswasser,
5) Quellwasser,
6) Tiefbrunnenwasser,
7) Flachbrunnenwasser.

Die Interessen der Wäscherin und des Fabrikanten stehen offenbar denjenigen des Hauseigenthümers gegenüber, insofern die ersteren einem minder wohlschmeckenden und selbst ungesunden Wasser den Vorzug geben können vor solchem, welches einen guten Geschmack besitzt und zuträglich ist. Harte Wasser lassen sich aber in der grossen Mehrzahl von Fällen auf leichte und billige Weise in weiche verwandeln, so dass die Interessen der Industrie und der Hauswirthschaft mit einander versöhnt werden. In dem Clark'schen Verfahren der Wasserenthärtung steht dem Gesundheitsbeamten einer Stadt ein Mittel zur Verfügung, mit Hilfe dessen er Quell- und Tiefbrunnenwasser für die Zwecke des Waschens und für industrielle Operationen verwerthbar machen kann, ohne den Geschmack und die Zuträglichkeit derselben zu beeinträchtigen.

Die Ergebnisse der in Rede stehenden Untersuchungen werfen nicht minder ein helles Licht auf den Einfluss, welchen verschiedene geologische Formationen auf das mit ihnen in Berührung kommende Wasser ausüben. Sie zeigen, wie zu erwarten stand, dass die Härte eines Wassers, *caeteris paribus*, von dem chemischen Charakter des Bodens oder Gesteins abhängt, auf welche es auffällt oder durch welche es hindurchsickert. Bodenarten und Gesteine, welche dem Wasser andere als Kalium- und Natriumsalze zuführen, machen es mehr oder weniger hart, und da die härtebringenden Salze fast immer die Verbindungen des Kalkes und der Magnesia mit Kohlensäure und Schwefelsäure sind, so folgt daraus, dass Kreide, Kalkstein, Dolomit und Selenit (Gyps) führende Gebirgsarten diejenigen sind, welchen fast ausschliesslich das Wasser seine Härte verdankt.

Unter den verschiedenen britischen Formationen sind es die folgenden, welche in der Regel weiches Wasser liefern:

1) Plutonische,
2) Metamorphische,
3) Cambrische,
4) Silurische (nichtkalkige),
5) Devonische (nichtkalkige),
6) „Millstone grit“
7) Nichtkalkige Gesteine der Kohlenformation,
8) Unterer Grünsand,
9) London und Oxford Thon,
10) Bagshotschichten,
11) Nichtkalkiger Kies.

Andererseits führen folgende geologische Formationen fast ausschliesslich hartes Wasser:

1) Silurische (kalkige),
2) Devonische (kalkige),
3) Bergkalk,
4) Kalkiges Gestein der Kohlenformation,
5) Neuer rother Sandstein,
6) Sandsteinconglomerat,
7) Lias,
8) Oolith,
9) Oberer Grünsand,
10) Kreide.

Der Einfluss der geologischen Formation auf den Geschmack und die Zuträglichkeit eines Wassers, obwohl für die Sinne weniger wahrnehmbar, ist gleichwohl weit davon entfernt, unerheblich zu sein. Bei Tagewassern ist dieser Einfluss grösstentheils verhüllt, des Oefteren auch gänzlich aufgehoben, durch die Ablagerung von vegetabilischer Materie auf der Oberfläche der Felsarten; und so kommt es, dass von Verunreinigung freigebliebene Tagewasser der verschiedensten geologischen Formationen, obwohl sie sehr ungleiche Härte besitzen und sehr verschiedene Mengen saliner Bestandtheile enthalten können, gleichwohl, was den Gehalt an organischer Materie anlangt und somit auch hinsichtlich ihres Geschmacks und ihrer Zuträglichkeit nur wenig von einander abweichen. Allein wenn das Wasser durch dicke Schichten einer Felsart durchsickert, so muss seine Beschaffenheit, wenn es später als Quell- oder Tiefbrunnenwasser auftritt, wesentlich von der Natur des Materials abhängen, welche es durchmessen hat. Wenn diese Formation an löslichen salinen Bestandtheilen reich ist, so wird das Wasser eine grosse Menge mineraler Verunreinigung aufnehmen, wie dies häufig genug der Fall ist, wenn es durch kohleführendes Gestein, durch Lias und durch salzführenden Mergel hindurchgeht. Wenn die Gebirgsart

Ergebnisse der Analy

Name des Wassers.	Gesammtmenge der festen Bestandtheile.	Organischer Kohlenstoff.	Organisher Stickstoff.	[illegible]
Quellwasser:				
Weich, Plymouth (Wasserleitung)	3·50	0·050	0·019	[illegible]
Hart, von St. Winifred's Well, Holywell, Wales . .	36·44	0·045	0·009	[illegible]
Tiefbrunnenwasser:				
Weich, von Harston bei Cambridge	28·24	0·028	0·003	0·
Hart, von Ventnor, Insel Wight	29·48	0·043	0·003	0·
Bergland-Tagewasser:				
Weich, Glasgow, Wasserleitung vom Loch Katrine	2·40	0·185	0·022	0·
Hart, Gloucester (Wasserleitung)	24·82	0·375	0·042	[illegible]
Regenwasser:				
Weich, von Rothamstead bei London	4·14	0·122	0·023	0·
Hart, von Land's End, Cornwall	42·80	0·131	0·034	
Tagewasser von cultivirtem Land:				
Weich, Falmouth (Wasserleitung).	8·76	0·238	0·038	0·
Hart, Cheltenham (Wasserleitung)	21·22	0·123	0·036	[illegible]
Verunreinigtes Flusswasser:				
Weich, Tunbridge (Wasserleitung von dem Medway)	15·08	0·207	0.052	0·
Hart, London (Wasserleitung von der Themse) . .	31·44	0·327	0·039	0·
Flachbrunnenwasser:				
Weich, von Ivybridge, Devonshire	12·08	0·295	0·123	0·
Hart, von einer Pumpe in Queen Square, Bloomsbury, London	276·50	0·324	0·191	1·
Seewasser:				
Von Worthing, eine Meile von der Küste.	3946·00	0·194	0·207	0·

f 100 000 Thle Wasser berechnet.

…k- als …ate …d …ite.	Gesammtgehalt an gebundenem Stickstoff.	Frühere Verunreinigung mit thierischen Substanzen.	Chlor	Härte: Temporäre	Härte: Permanente	Härte: Totale.	Bemerkungen.
)	0·019	0	1·30	0	2·1	2·1	Klar und trinkbar.
)	0·009	0	6·30	19·1	5·4	24·5	" " "
)	0·044	90	1·90	1·1	2·5	3·6	" " "
014	0·018	0	4·15	16·7	5·1	21·8	" " "
)	0·023	0	0·85	0	0·9	0·9	Leicht getrübt, angenehmen Geschmacks.
026	0·068	0	1·52	16·0	3·6	19·6	Trübe, von weniger gutem Geschmack.
)	0·044	0	0·35	0	0	0	Leicht getrübt, von ziemlich gutem Geschmack.
·020	0·054	0	21·80	0	10·0	10·0	Leicht getrübt, von ziemlich gutem Geschmack.
·258	0·299	2·290	2·75	0	2·7	2·7	Leicht getrübt, guten Geschmacks.
·305	0·341	2·730	1·35	9·1	6·0	15·1	" " " "
·180	0·239	1·550	2·40	1·0	7·0	8·0	Trübe, guten Geschmacks.
·181	0·222	1·510	1·90	18·6	5·0	23·6	Leicht getrübt, guten Geschmacks.
·049	0.691	5·360	2·90	0·8	4·6	5·4	Trübe, guten Geschmacks.
·179	19·646	194·230	18·80	34·5	106·0	140·5	Klar, guten Geschmacks.
·005	0·214	0	1996·20	71·3	945·5	1016·8	

vielfach zerklüftet und von Gängen und Spalten durchsetzt ist, wie der Bergkalk z. B., so unterscheidet sich das unten austretende Wasser nur wenig von dem Tagewasser der Oberfläche und enthält noch den grösseren Theil der Verunreinigungen, welche es ursprünglich aufgenommen hatte. Allein wenn die Felsart gleichartig porös ist, wie die Kreide, der Oolith, der Grünsand oder der Sandstein, so wird die anfangs vorhandene organische Materie nachgerade oxydirt und in harmlose Mineralsubstanzen verwandelt. Die wasserführenden Schichten, welche diese wünschenswerthe Umbildung in besonders hohem Grade bewirken, und denen vorzugsweise ein perlendes, farblos-durchsichtiges, wohlschmeckendes und gesundes Wasser entquillt, sind

1) Die Kreide,
2) Der Oölith,
3) Der Grünsand,
4) Der neue rothe und conglomeratische Sandstein.

Sämmtliche löslichen Bestandtheile und ein grosser Theil der suspendirten Materie, welche das Fluss- und Stromwasser enthält, werden schliesslich dem Ocean zugeführt, wo sie, da kaum irgend eine dieser Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, wenn das Wasser verdampft, zurückbleiben. Die Analyse des Regenwassers hat dagegen nachgewiesen, dass ein kleiner Bruchtheil dieser salinen Bestandtheile, der aber einen gewaltigen Gesammtbetrag liefert, durch die Seewinde dem Lande wieder zugeführt wird. Die Welle, die sich schäumend an dem Gestade bricht, sendet in die Atmosphäre Tausende von Seewasserbläschen, welche sich, da sie im Verhältniss zu ihrer Masse grosse Oberflächen bieten, lange Zeit in der Luft schwebend erhalten. Wenn die Luft feucht ist, so verschmelzen sie mit den Wolken und dem Nebel und fallen als Regen nieder; ist die Luft dagegen trocken, so verdampft der wässerige Antheil und es bleibt ein fester Salzrückstand, welcher begreiflich noch weit feiner zertheilt ist und deshalb noch viel länger in der Atmosphäre suspendirt bleibt als das Bläschen, welches ihn lieferte. Diese kleinen Salzpartikelchen, welche das Spectroskop in der Atmosphäre allezeit erkennen lässt, sinken entweder allmählich auf Land und Meer herab oder werden von dem fallenden Regen niedergewaschen. Vergleicht man indessen die einerseits in den Flüssen dem Meere zuströmenden mit den dem Lande wiederkehrenden Mengen saliner Materie, so leuchtet ein, dass ein grosser Ueberschuss dem Ocean verbleibt, dessen Wasser ausserordentlich viel reicher ist an Salzbestandtheilen, als das Wasser der Quellen, Bäche und Flüsse. Das Meerwasser enthält in der Regel sogar weit mehr organische Materie als das süsse Wasser, selbst wenn letzteres wesentlich verunreinigt ist. Allein die organische Materie des verunreinigten Flusswassers ist todt und fäulnissfähig, während gewichtige Gründe für die Annahme vorliegen, dass

nahezu die ganze Menge der im Meerwasser vorhandenen aus lebendigen Organismen besteht.

Die Tabelle a. S. 60 u. 61 enthält die Ergebnisse der Analyse von vierzehn Wassern, welche als Typen der sieben oben bezeichneten Classen von Trinkwassern betrachtet werden können. Zum Zweck der Vergleichung ist die Zusammensetzung des Meerwassers beigefügt.

III. Reinigung des Wassers.

Man hat oft behauptet, allein ohne Beweise für diese Behauptung zu geben, dass sich die organische Materie, welche in den Sielwassern und anderen die Ströme verunreinigenden Flüssigkeiten enthalten ist, während des Fliessens dieser Ströme schnell oxydire, und dass, wenn Sielwasser mit dem zwanzigfachen Volum Flusswasser gemischt ist, die organische Materie, welche in ersteren enthalten ist, oxydirt und vollständig zerstört sei, wenn das Wasser einen Weg von einem Dutzend Meilen (engl.) zurückgelegt habe. Die folgenden Beobachtungen und Versuche über diese angebliche Zerstörung der organischen Materie im Sielwasser sind von der *Rivers Pollution Commission* angestellt worden.

Der Fluss Mersey fliesst, nachdem er oberhalb der Brücke von Stretford Road die Sielwasser mancher Städte und Fabriken aufgenommen hat, von dort 13 Meilen (engl.) bis zu seiner Vereinigung mit dem Irwell ohne eine wesentliche Verunreinigung zu erfahren, obwohl sein Wasserreichthum durch die Aufnahme reiner Zuflüsse etwas vermehrt wird. Der Fluss Irwell fällt, nachdem er Manchester passirt hat, bei Throstlenest über ein Wehr und läuft alsdann 11 Meilen weit bis zu seiner Vereinigung mit dem Mersey ohne weitere erhebliche Verunreinigung und ohne wesentlichen Zufluss reinen Wassers. Endlich vereinigt sich der Fluss Darwen, stark verunreinigt durch das Sielwasser von Over Darwen, Lower Darwen und Blackburn, nahe unterhalb der letztgenannten Stadt mit dem Blakewater und fliesst alsdann 13 Meilen bis nahe zu seiner Vereinigung mit dem Ribble bei Walton-le-Dale ohne weitere Verunreinigung, obwohl sich sein Wasserreichthum während dieses Theils seines Laufs mehr als verdoppelt durch die Aufnahme der Flüsse Roodlesworth, des Alum House Bachs und zahlreicher anderer Zuflüsse, welche sämmtlich frei von Verunreinigungen sind. Wasserproben wurden an dem oberen und unteren Theile des Laufes der bezeichneten Flüsse genommen.

Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tabelle auf folgender Seite zusammengestellt.

Diese Zahlen dürfen nicht allzu ängstlich interpretirt werden, denn es ist klar, dass das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile von Flusswasser in so hohem Grade verunreinigt, wie diejenigen, mit denen man experimentirte, an einer gegebenen Stelle des Stromlaufes zu ver-

Name	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Suspendirte Materie			Temperatur des Wassers
			Minerale	Organische	Gesammtgehalt	
Irwell bei dem Wehr von Throstlenest, 12. März 1869 .	2·104	0·248	1·84	0·96	2.80	6·2°
Irwell bei seiner Vereinigung [1]) mit dem Mersey, 12. März 1869	2·009	0·304	0·96	0·48	1·44	6·8°
Irwell bei dem Wehr von Throstlenest, 13. Mai 1869	2·156	0·238	1·18	1·86	3·04	12·2°
Irwell bei seiner Vereinigung mit dem Mersey, 13. Mai 1869	2·374	0·210	1·88	2·40	4·28	13·3°
Irwell bei dem Wehr von Throstlenest, 11. Juni 1869, 8 Uhr 30 Minuten Vormittags . . .	2·134	0·239	2·66	2·72	5·38	17·8°
Irwell bei seiner Vereinigung mit dem Mersey, 11. Juni 1869, 6 Uhr 10 Minuten Vormittags	1·502	0·241	2·28	1·88	4·16	17·8°
Mersey bei der Brücke von Stretford Road, 12. März 1869	0·720	0·095	0·94	0·30	1·24	4·3°
Mersey bei seiner Vereinigung mit dem Irwell, 12. März 1869	0·570	0·078	0·84	0·26	1·10	4·8°
Darwen nach seiner Vereinigung mit dem Blakewater, 10. März 1869	2·127	0·295	1·78	1·78	3·56	10·7°
Darwen bei Walton-le-Dale, 10. März 1869	1·289	0·141	0·62	0·18	0·80	6·8°

schiedenen Zeiten beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein muss. Auch ist es nicht möglich, dieselbe Wassermasse mehrere Meilen weit einen Strom hinab zu verfolgen, weil sich die verschiedenen Theile in dem Querschnitt eines Flusses mit ungleichen Geschwindigkeiten bewegen und daher keine Wassermasse zwischen zwei Querschnitten

[1]) Zwischen den beiden Punkten, an welchen diese Proben genommen wurden, wird das Wasser des Irwell reichlich mit Luft gemischt, indem es nach einander über verschiedene Wehre fällt, deren Gesammthöhe 34½ Fuss (11 m) beträgt; hunderte von Metern weit unterhalb der Wehre ist das Wasser mit Schaum bedeckt.

während des Stromlaufes ihre Identität bewahren kann. Es ist daher in hohem Grade unwahrscheinlich, dass die Wasserprobe z. B. i. vorst. Tab. welche dem Irwell bei seiner Vereinigung mit dem Mersey entnommen wurde, zur Zeit als sie über das Wehr von Throstlenest floss, noch genau dieselbe Zusammensetzung gehabt haben sollte, wie die Probe, welche wirklich an dem Wehr gesammelt wurde. Andererseits bedingt der Eintritt reinen Wassers in die Flüsse zwischen den beiden Punkten, an denen die Proben genommen wurden, einen weiteren Fehler, welcher für den Irwell als eine verschwindende Grösse, für den Mersey aber schon beachtenswerth erscheint, für den Darwen aber, dessen Volum, durch die Zufuhr reinen Wassers zwischen den beiden Punkten des Probenehmens auf mehr als das Doppelte angeschwellt wurde, entschieden eine Correction erheischt. Allein trotz dieser Complicationen enthüllen die oben verzeichneten analytischen Ergebnisse in unzweideutiger Weise die Wirkung eines 11 bis 13 Meilen langen Stromlaufes auf die Beschaffenheit eines verunreinigten Flusses. Sie zeigen zunächst, dass bei Temperaturen unter 14·8^0 dieser Lauf nur geringen Einfluss auf die gelöste organische Materie ausübt. Wenn man die reinen Zuflüsse des Irwell und des Mersey unberücksichtigt lässt, dagegen annimmt, dass sich das Volum des Darwen zwischen den beiden Punkten, an denen die Proben genommen wurden, einfach verdoppelt habe durch den Eintritt von Wasser, welches organischen Kohlenstoff und organischen Stickstoff in dem Verhältnisse enthalten habe, in welchem sie in dem Ribble vor seiner Vereinigung mit dem Schmutzwasser des Darwen gefunden wurden — nämlich 0·327 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·026 Thle organischen Stickstoffs in 100 000 Thln Wasser — so gelangt man zu der folgenden Verminderung dieser Elemente der organischen Materie in den fünf Versuchen. (Siehe erste Tabelle auf folgender Seite.)

Die Flüsse, auf welche sich diese Versuche beziehen, sind berüchtigt wegen ihrer Verunreinigung durch Sielwasser und andere organische Abfälle. Diese hat in der That eine solche Höhe erreicht, dass jedes aquatische Leben in ihnen aufgehört hat. Es schien daher wünschenswerth, um diesen Theil der Untersuchung zu vervollständigen, auch die Wirkung des Fliessens auf einen minder verunreinigten Strom zu erforschen, in welchem sich die Bedingungen des Thier- und Pflanzenlebens erhalten haben. Zu diesem Ende wurde die Strecke der Themse zwischen Reading und Shiplake Mill ausgewählt. Gerade unterhalb Reading erhält die Themse einen wichtigen Zufluss, den Kennet, dann aber fliesst sie etwa 4 Meilen weit, ohne anderen Zufluss oder weitere Verunreinigung von Belang. Wasserproben wurden etwa $^1/_4$ Meile unterhalb der Vereinigung mit dem Kennet und oberhalb der Papiermühle von Shiplake genommen. Bei der Analyse wurden folgende Ergebnisse erhalten. (Siehe zweite Tabelle a. folg. S.)

Bezeichnung des Wassers	Verminderung in 100 000 Thln. Wasser		Procentische Verminderung der organischen Elemente	
	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Irwell nach einem Weg von 11 Meilen bei einer Temperatur von 6·2° bis 6·8°	0·095	0	4·5	0
Irwell nach einem Weg von 11 Meilen bei einer Temperatur von 12·2° bis 13·3°	0	0·028	0	11·8
Irwell nach einem Weg von 11 Meilen bei einer Temperatur von 17·8°	0·632	0	29·6	0
Mersey nach einem Weg von 13 Meilen bei einer Temperatur von 4·3° bis 4·8°	0·150	0·017	20·8	17·9
Darwen nach einem Weg von 13 Meilen bei einer Temperatur von 6·8° bis 10·4°	0	0·039	0	13·2

Vergleichung der Zusammensetzung des Themsewassers bei Reading und bei Shiplake Mill.

Bezeichnung des Wassers	Gelöste Materie		Suspendirte Materie		
	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Minerale	Organische	Gesammt-Menge
Themse, ¼ Meile unterhalb des Einflusses des Kennet, 2 Uhr Nachmittags, 31. Mai 1873 . .	0·261	0·071	0·42	0·06	0·48
Themse, dicht oberhalb Shiplake Mill, 5 Uhr 48 Minuten Nachmittags, 31. Mai 1873	0·245	0·068	0·14	0·10	0·24

Die Proben wurden an einem klaren sonnigen Tage gegen Ende Mai genommen, zu einer Zeit, in welcher die Entwickelung des aquatischen Lebens ihren Höhepunkt erreicht hatte. Die in obiger Tabelle verzeichneten analytischen Ergebnisse zeigen, dass selbst unter so günstigen Bedingungen die Verminderung der Menge organischer Matèrie ausserordentlich klein war, so klein in der That, dass selbst angenommen, sie erfolge in demselben Verhältnisse bei Tag und bei Nacht, bei Sonnenschein und bei bedecktem Himmel, ein Fliessen von 70 Meilen nöthig sein würde, um die in der Themse bei ihrer Vereinigung mit dem Kennet vorhandene organische Materie zu zerstören. Wir wissen aber, dass die Entfernung der organischen Materie im Schatten weit langsamer erfolgt und in der Nacht fast aufhört, und die Annahme, es werde sich der Fluss auf einem 70 Meilen langen Lauf der organischen Materie vollständig entäussern, würde daher eine ganz unbegründete sein. Die Menge der aufgeschwemmten Mineralsubstanzen erfuhr in den ruhigeren Strecken des Stromes zwischen Reading und Shiplake eine beträchtliche Verminderung, allein die suspendirte leichtere organische Materie schlug sich nicht in entsprechendem Maasse nieder, insofern die Analyse im Gegentheil eine kleine Steigerung ihrer Menge kund gab.

Um diese Frage noch eingehender und unter Bedingungen zu erforschen, welche die wegen der Veränderlichkeit der Zusammensetzung des Flusswassers zu verschiedenen Tageszeiten den Versuchen anhaftende Unsicherheit ausschliessen, wurde 1 Vol. filtrirten Londoner Sielwassers mit 9 Vol. Wasser gemischt. Bei der Analyse ergab es sich, dass 100 000 Thle der Mischung 0·264 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·081 Thle organischen Stickstoffs enthielten. Die Mischung wurde tüchtig durchgeschüttelt und dann Tag für Tag der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, indem man sie mittelst eines Hebers aus einem Gefäss in ein anderes in dünnem Strahle einen Raum von 1 m durchfallen liess. Nach 96 Stunden waren in 100 000 Thln noch 0·250 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·058 Thle organischen Stickstoffs vorhanden, und selbst nach 192 Stunden enthielt die unzersetzte organische Materie noch 0·200 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·054 Thle organischen Stickstoffs. Die Lufttemperatur während der Versuche war etwa 20°. Diese Ergebnisse bezeichnen annähernd die Veränderung, welche ein mit 10 p.C. Sielwasser verunreinigter Strom durch einen Lauf von beziehungsweise 96 und 192 Meilen, bei einer Geschwindigkeit von einer Meile die Stunde erfahren würde. Diese Veränderung lässt sich in folgender Weise ausdrücken.

Entfernung der organischen Bestandtheile	Verminderung in 100 000 Thln Wasser		Procentische Verminderung der organischen Elemente	
	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Während eines Stromlaufs von 96 Meilen mit der Geschwindigkeit von 1 Meile in der Stunde . .	0·017	0·023	6·4	28·4
Während eines Stromlaufs von 192 Meilen mit der Geschwindigkeit von 1 Meile in der Stunde . .	0·067	0·027	25·1	33·3

Zu einer anderen ähnlichen, aber umfangreicheren Reihe von Versuchen diente eine Mischung frischen menschlichen Urins mit dem Tiefbrunnenwasser der Kreideformation, mit welchem London durch die Kentwater Company versorgt wird. Diese Mischung (1 Gallone Urin und 3·077 Gallonen Wasser) wurde der Luft ausgesetzt, und wie in dem vorhergehenden Versuche durchgeschüttelt. Für die Analyse wurden Proben genommen unmittelbar nach der Mischung und dann nach Verlauf von je einem Tage oder einigen Tagen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Entfernung organischer Materie aus dem Wasser durch Luftzufuhr	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Unmittelbar nach der Mischung, 17. Februar 1874 . .	0·282	0·243
» » » » 18. » » . .	0·298	0·251
» » » » 19. » » . .	0·244	0·255
» » » » 24. » » . .	0·225	0·253
» » » » 25. » » . .	0·214	0·259
» » » » 28. » » . .	0·214	0·276

Diese Ergebnisse zeigen, dass Urin mit vielem Wasser gemischt, unter atmosphärischen Einflüssen noch beständiger und unzerstörbarer als Sielwasser ist. In einem Strome mit der Geschwindigkeit von 1 Meile die Stunde fliessend, würde die dem Versuche unterworfene Mischung auf einem Wege von 264 Meilen nicht mehr als 7 p. C. ihrer organischen Bestandtheile durch Oxydation verlieren. Um Irrthümer anszuschliessen, welche sich in den Versuch einschleichen könnten durch die Aufnahme von organischer Materie aus der Luft während des lange fortgesetzten Schüttelns wurde das Wasser der Kent Company ohne Beimischung von Urin in genau derselben Weise behandelt. Die Analyse zu Anfang und zu Ende des Versuches lieferte folgende Ergebnisse.

Zusammensetzung des Wassers der Kent Company vor und nach 11tägigem Schütteln mit Luft	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Dem Hauptrohr der Wasserleitung entnommen, 17. Februar 1874	0·054	0·016
Nach 11tägigem Schütteln mit Luft	0·056	0·017

Aus diesen Versuchen erhellt, dass eben nur Spuren von organischer Materie aus der Luft aufgenommen wurden.

Die Untersuchung der Gase, welche mit organischer Materie verunreinigtes Wasser gelöst enthält, liefert eine weitere Bestätigung dieser Beobachtungen. Die Oxydation der organischen Materie im Wasser wird vorzugsweise, wenn nicht ausschliesslich durch den in dem Wasser gelösten atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligt, da, wie bekannt, gelöster Sauerstoff weit kräftiger wirkt als gasförmiger. Wenn daher mit organischer Materie verunreinigtes Wasser in einer sorgfältig verschlossenen Flasche vollständig von der Luft abgeschlossen ist, so wird die allmähliche Verminderung des gelösten Sauerstoffs genau den Fortschritt der Oxydation der organischen Materie bezeichnen.

Ein Versuch dieser Art wurde mit einer Mischung gemacht, welche man durch Versetzen von Themsewasser der Grand Junction Water Company mit 5 p.C. Sielwasser erhalten hatte. Der organische Kohlenstoff, der organische Stickstoff und der gelöste Sauerstoff wurden alsbald in einem Theile der Mischung bestimmt, und der Rest in eine Reihe von Flaschen mit gut eingeriebenen Stöpseln eingeschlossen, welche bei einer Temperatur von 17° dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wurden. Nach je

24 Stunden (mit Ausnahme eines dazwischen fallenden Sonntags) wurde eine Flasche geöffnet und die Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs durch Austreiben der gelösten Gase bei der Siedhitze und Aufsammeln in vacuo bestimmt.

Gewicht des gelösten Sauerstoffs in 100 000 Thln Wasser						
Unmittelbar nach der Mischung	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden	Nach 96 Stunden	Nach 120 Stunden	Nach 144 Stunden	Nach 168 Stunden
0·946	0·803	0·616	0·315	0·201	0·080	0·036

Alsbald nach der Mischung enthielt das verunreinigte Wasser in 100 000 Thln 2·099 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·207 Thle organischen Stickstoffs.

Diese Zahlen zeigen, dass selbst bei warmem Wetter die Oxydation der thierischen organischen Materie im Sielwasser nur sehr langsam von Statten geht. Indem man von dem für die Oxydation des Wasserstoffs und Stickstoffs der organischen Materie verbrauchten Sauerstoff absieht und annimmt, es sei für die Zerstörung der organischen Materie nur nöthig, den Kohlenstoff zu oxydiren, von welchem 3 Thle 8 Thle Sauerstoff bedürfen, so stellen sich die Sielwasserprocente, welche in den oben verzeichneten Perioden zerstört wurden, wie folgt.

	Procente des zerstörten Sielwassers
1. Periode von 24 Stunden	6·8
2. „ „ 24 „	8·9
3. „ „ 48 „	14·3
4. „ „ 24 „	5·4
5. „ „ 24 „	5·8
6. „ „ 24 „	2·1
	43·3

Bis zum Ende des sechsten Tages (oder der fünften Periode) verlief die Oxydation in einem constanten, obwohl etwas abnehmenden Verhältnisse. Die Menge des gelöst gebliebenen Sauerstoffs war aber nunmehr bereits so gering geworden, dass sich die weitere Vermindcrung während der nächsten 24 Stunden vor dem Abbrechen des Versuches ausserordentlich verzögerte. Wenn man aber annimmt, das verunreinigte Wasser sei beständig der Luft ausgesetzt gewesen, wodurch zum wenigsten ein Theil des Sauerstoffs ersetzt worden wäre,

und wenn man weiter annimmt, die Oxydation sei während 168 Stunden mit dem Maximum der beobachteten Geschwindigkeit erfolgt, so würden doch nach Verlauf dieser Zeit nicht mehr als 62·3 p.C. des Sielwassers oxydirt worden sein. Es ist daher klar, dass mit dem 20fachen Volum Wasser gemischtes Sielwasser, weit entfernt, während eines Laufes von 10 bis 12 Meilen oxydirt zu werden, selbst nach 168 Meilen langem Fliessen mit der Geschwindigkeit von einer Meile die Stunde oder nach Verlauf einer Woche kaum zwei Drittel seiner organischen Materie verliert. Aber selbst zu diesem Ergebniss gelangt man nur durch eine Reihe von Annahmen, welche zu Gunsten der Wirksamkeit dieses Oxydationsprocesses gemacht werden. So wird z. B. angenommen, dass 62·3 p. C. des Sielwassers vollständig oxydirt und in harmlose Mineralsubstanz verwandelt werden, während der Versuch in der That zeigte, dass nach Verlauf einer Woche noch gar keine organische Materie verwandelt und zerstört wurde, da der in dem Wasser gelöste Kohlensäuregehalt während der ganzen Versuchsperiode ein constanter blieb, während, wenn das Sielwasser wirklich in seine unorganischen Umwandlungsproducte aufgelöst worden wäre, der Gehalt an Kohlensäure, als einem derselben, sich hätte vermehren müssen.

So führt uns denn diese Untersuchung, ob wir die organische Verunreinigung eines Flusses an verschiedenen Stellen seines Laufes oder die Geschwindigkeit ins Auge fassen, mit welcher Sielwassersubstanzen oder Urin mit frischem Wasser gemischt durch heftiges Schütteln mit Luft zerstört werden, ob endlich das Maass, in welchem der gelöste Sauerstoff aus 5 p.C. Sielwasser enthaltendem reinen Wasser verschwindet, — so führt uns diese Untersuchung zu der unvermeidlichen Schlussfolgerung, dass die Oxydation der organischen Materie im Sielwasser nur äusserst langsam von Statten geht, selbst wenn letzteres ein grosses Volum reinen Wassers beigemischt enthält, und dass es geradezu unmöglich ist, den Weg zu bezeichnen, welchen solches verunreinigtes Wasser zurücklegen muss, damit seine organische Materie oxydirt werde.

Während die Berührung mit der Luft allein auf die Entfernung von organischer Materie aus dem Wasser praktisch fast ohne Einfluss ist, erweist sich die gleichzeitige Berührung mit Luft und porösen Substanzen des Oefteren in hohem Grade wirksam. So bedingt Filtration in ihren verschiedenen Formen eine bemerkliche Verringerung im Gehalte an organischer Materie; die reinsten natürlichen Wasser verdanken in der That ihre Trefflichkeit und namentlich die verhältnissmässige Abwesenheit organischer Materie der erschöpfenden natürlichen Filtration, welche sie auf ihrem Niedergang von der beschmutzten Erdoberfläche zu den Quellen und Tiefbrunnen erleiden. Zwischen diesem vollendeten Processe und einer Filtration durch eine wenig Fuss dicke Sandschicht ist ein grosser Unterschied, gleichwohl ist selbst diese unvollkommene Behandlung von bemerkenswerth wohlthätigem

Einfluss. Die erzielte Reinigung besteht zumal in der Entfernung suspendirter Substanzen, aber doch auch in der theilweisen Oxydation gelöster organischer Materie.

Unter vielen Beispielen mag nur die Verbesserung angeführt werden, welche das Themsewasser durch Sandfiltration erfährt. Selbst nach dem Absetzen ist dieses Wasser schwach getrübt. Nach dem Filtriren ist es klar und durchsichtig. Proben, welche vor und nach dem Filtriren genommen wurden, enthielten in 100 000 Thln Wasser den folgenden Bestand an organischen Elementen:

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Themsewasser der Chelsea Company nach dem Absetzen,		
vor dem Filtriren	0·325	0·046
nach „ „	0·258	0·032

Filtration durch eine 2 m dicke Schicht gewöhnlichen porösen Bodens ist bei Weitem wirksamer als die gedachte Sandfiltration, wenn das Durchfliessen nach je sechs Stunden unterbrochen und der Luft Zutritt zu den Poren des Bodens gestattet wird. Auf diese Weise wird selbst Sielwasser in so hohem Grade verändert, dass es im chemischen Sinne reiner erscheint als das Themsewasser. Die sämmtlichen Sielwasser von Merthyr Tydfil, einer Stadt von 52 000 Einwohnern, werden auf diese Art gereinigt. Proben, welche vor und nach diesem intermittirenden Filtrationsprocesse genommen wurden, enthielten folgende Mengen an suspendirten Substanzen und an gelösten organischen Elementen.

Sielwasser nach der Fällung mit Kalk	Gelöster		Suspendirte		
	organischer Kohlenstoff	organischer Stickstoff	organische Materie	minerale Materie	Gesammtgehalt
Vor dem Filtriren . .	1·282	0·952	6·56	7·88	14·44
Nach „ „ . .	0·123	0·031	Spur	Spur	Spur

Wo die Boden- oder Gesteinschicht, durch welche das Wasser sickert, von grösserer Dicke ist, wird auch die Reinigung von organischer Materie verhältnissmässig eine vollständigere sein. So erscheint das von cultivirtem Sand abfliessende Wasser, wenn es nach dem Durchgang durch die Kreide des Themsebassins als Quell- oder Tiefbrunnenwasser auftritt, fast gänzlich von organischer Materie befreit, wie aus der folgenden Vergleichung erhellt.

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
)rainirwasser von cultivirtem Land auf Kreide . . .	0·815	0·121
„ nach dem Durchsickern durch eine 80 m dicke Kreideschicht	0·027	0·006

Die Filtration des Trinkwassers im grossen Maassstabe lässt sich ıur selten mit stets gleichbleibender Wirksamkeit ausführen; man)flegt deshalb das Wasser, mit welchem Städte versorgt werden, häufig ıoch einer Filtration im Hause zu unterwerfen. Unter den für diesen Zweck angewendeten Materialien stehen, was ihre Wirksamkeit für die Entfernung organischer Materie anlangt, Thierkohle und schwammiges Eisen in erster Linie. Wasserproben vor und nach dem Durchgang lurch ein Kohlefilter genommen, welches den ganzen Wasserverbrauch einer Familie von neun Personen liefert, gaben bei der Analyse folgende Resultate.

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Themsewasser der Grand Junction Company		
vor dem Filtriren durch Thierkohle	0·129	0·023
nach „ „ „ „	0·029	0·007.

Nach etwa vier Monaten ist die Wirkung der Thierkohle erschöpft.

Noch bemerkenswerthere Ergebnisse sind bei der continuirlichen Filtration von Trinkwasser durch Eisenschwamm erzielt worden, welchen man durch Reduction von Hämatit mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur erhält, ein Verfahren, welches neuerdings von Prof. G. Bischof vorgeschlagen worden ist. Nach beständigem Gebrauch während acht Monaten bewirkt ein kleines mit Eisenschwamm beschicktes Filter noch eine sehr befriedigende Reinigung des Wassers, wie aus den folgenden analytischen Ergebnissen ersichtlich ist.

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Themsewasser der Chelsea Company		
vor der Filtration durch Eisenschwamm	0·210	0·032
nach „ „ „ „	0·048	0·009

Allein trotz dieser befriedigenden chemischen Reinigung des mit Fäcalsubstanzen verunreinigten Wassers, durch häusliche oder anderweitige Filtration, fehlt doch jeder Beweis, dass solches Wasser die Fähigkeit verloren habe, epidemische Krankheiten zu verbreiten. Nur erst, wenn man die nicht genug zu beklagende Gewohnheit, das Wasser aus mit Fäcalsubstanzen besudelten Quellen zu schöpfen, vollständig aufgegeben haben wird, darf sich das menschliche Geschlecht gegen die Verbreitung epidemischer Krankheiten durch das Trinkwasser geschützt erachten.

Die Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis.

Von Dr. Heinrich Meidinger,
Professor in Carlsruhe.

Die concentrirte Kälte in der Form von Eis gewinnt täglich eine erhöhtere Bedeutung für industrielle, wie für häusliche Zwecke. Die Bierbrauerei nach bayerischer Methode, die Bereitung von Lagerbier, welches, bei uns in Deutschland wenigstens, alle anderen Sorten Bier nahezu verdrängt hat, ist auf eine dem Nullpunkt nahe kommende, längere Zeit anhaltende Temperatur angewiesen, die bis jetzt nur durch Eis hat hergestellt werden können; für den Conditor giebt es kein anderes praktisches Mittel als Eis, um zur Bereitung von Gefrorenem eine Temperatur von 12 bis 18° unter Null zu erzeugen; der Arzt wendet in häufigen Fällen die Kälte des Eises innerlich wie äusserlich als geradezu unersetzliches Heilmittel an; der Händler mit frischem Fleisch, der Gastwirth kann ohne dieses conservirende Mittel kaum mehr bestehen; im Hauswesen hat sich das Eis auch bereits, in grösseren Städten wenigstens, wo es dauernd billig zu beziehen ist, eingebürgert und erscheint denen, die sich an dessen Gebrauch gewöhnt, als unentbehrliches Mittel zur Conservirung der Speisen, zur Kühlung der Getränke während der warmen Jahreszeit. Noch ist zu erwähnen, dass auch zum Auskrystallisiren von Salzen, oder im Allgemeinen zum Ausscheiden von gelösten Stoffen durch Kälte, das Eis in der chemischen Industrie bereits mehrfache Anwendung gefunden hat.

Wir sehen der Zunahme der Verwendung entsprechend auch wachsende Mengen von Eis jeden Winter eingelagert. Ein grossartiger Transport hat sich ausgebildet, um das Eis von den nördlicheren kälteren Theilen der Erde nach den dem Aequator näher gerückten Gegenden

zu übermitteln. Namentlich Nordamerika verschifft Eis in erstaunlicher Menge nach allen Richtungen: sogar nach Mittel- und Südamerika, West- und Ostindien. Auch Norwegen ist in den Schiffsverkehr eingetreten, von da gelangt Eis nach England und nach den deutschen Nordseehäfen. In milden Wintern wie 1862/63, 1872/73 sahen wir, dass von den Alpengletschern her das Eis in ganzen Zügen rheinabwärts verfrachtet wurde.

Dieses so unentbehrlich gewordene Material hat die Wissenschaft gelehrt in künstlicher Weise herzustellen. Die ersten Versuche der Eisbereitung im Grossen fallen gegen das Ende der fünfziger Jahre. Die Eisfabrikation hat seitdem einen ausserordentlichen Umfang angenommen. Selbst in solchen Gegenden, wo der Winter in der Regel genügend kalt ist, um Eis in hinlänglicher Menge für die warme Jahreszeit aufspeichern zu können, wie z. B. bei uns in Deutschland, hat man es in zahlreichen Fällen lohnend gefunden, besondere zur technischen Anfertigung dieses Stoffes oder zur künstlichen Kälteerzeugung überhaupt bestimmte Maschinen aufzustellen. Auch sehen wir bereits an verschiedenen Orten Werkstätten in voller Thätigkeit, um das Bedürfniss nach solchen Maschinen zu befriedigen; nach dem milden Winter 1872/73 konnten die vorhandenen Fabriken der Nachfrage nach Eismaschinen nicht genügen.

Die Londoner Ausstellung 1862 führte die Aether- und Ammoniak-Eismaschine vor; inzwischen ist ein drittes System hinzugekommen: die Luft-Eismaschine, welche jedoch noch ihrer Vollendung harrt, weil eigenthümliche Schwierigkeiten der praktischen Ausführung entgegentreten. Die Theorien dieser Maschinen sind eingehend erörtert worden, so dass man bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit, ihrer relativen Vorzüge vollkommen im Klaren ist; ausserdem wurde noch eine Reihe von Vorschlägen zur Erzeugung von Kälte mit anderen Hilfsmitteln gemacht, die bis jetzt zu keinem oder nur geringem praktischen Ergebniss geführt haben. Wir wollen im Folgenden die Entwickelung zu schildern versuchen, welche die ganze Frage nach allen ihren Richtungen bis zum heutigen Tage genommen hat.

Die Physik lehrt drei Vorgänge kennen, durch welche eine Erniedrigung der Temperatur, und wenn dieselbe in intensivem Grade stattfindet und auf Wasser übertragen wird, eine Eisbildung hervorgerufen werden kann: die Auflösung oder Verflüssigung fester Körper (Salze), die freiwillige Verdampfung von Flüssigkeiten und die Ausdehnung (Expansion) gasförmiger Körper. Jedes dieser Mittel hat in der Praxis Verwendung gefunden; das erste: die Auflösung, zur Temperaturerniedrigung von kleinen Massen, in einfachen nicht continuirlich wirkenden Apparaten, die beiden anderen Mittel, die Verdampfung und die Expansion, zur eigentlichen Fabrikation von Eis in ununterbrochener Weise in complicirten Maschinenverbindungen.

I. Kälte durch Auflösung.

Jede Mischung von Substanzen, in dem Verhältniss wie sie bei der Auflösung die tiefste Temperaturerniedrigung ihrer eigenen Masse bewirken, nennt man bekanntlich eine Kältemischung. Zahlreiche derartige Mischungen sind schon seit lange beschrieben und in allen Lehrbüchern der Physik angeführt; die bekannteste und häuslich wie gewerblich am meisten angewendete setzt allerdings das Vorhandensein von Eis selbst voraus. Sie besteht aus 3 Theilen Eis und 1 Theil Kochsalz, welche sich gegenseitig lösen, indem die Temperatur dabei bis — 21° C. sinkt. Es ist dies der Gefrierpunkt der concentrirten Kochsalzlösung. Es bedarf der Schmelzung nur eines Theils der Mischung, um in der ganzen Masse diese niedrige Temperatur zu erzeugen; erst wenn Wärme von aussen in die Masse eindringt, kann immer bei derselben Temperatur eine weitere Schmelzung von Statten gehen. In Folge dessen lässt sich die Temperaturerniedrigung so lange erhalten, bis alles Eis sich mit dem Salze aufgelöst hat. Doch ist es nöthig, die Masse fortdauernd umzurühren. Dieser Salz-Eis-Kältemischung bedient man sich zur Bereitung von Gefrornem, welches zu seiner Bildung einer Temperatur von etwa — 12° C. bedarf. Da hierbei im Wesentlichen Wasser zum Gefrieren zu bringen ist, die beigefügten anderen Substanzen wenigstens hinsichtlich specifischer und latenter Wärme fast zu vernachlässigen sind, so lässt sich leicht ausrechnen, wie viel Gefrornes dem Gewicht nach vermittelst einer bestimmten Menge Kältemischung bereitet werden kann.

Die Gefrierapparate der Conditoren bestehen aus einem Zinntopf zur Aufnahme der Crèmes oder des Syrups, der in einem grösseren Gefäss von Holz oder verzinntem Kupfer steht; der Zwischenraum wird mit Salz und Eis ausgefüllt, die Mischung muss fortwährend gerührt werden, damit Salz und Eis in vielfältige Berührung gelangen; wird dies versäumt, so senkt sich das Salz, nachdem etwas Lösung bereits gebildet, zu Boden und wirkt nicht weiter auf das Eis ein. Seit Mitte der sechsziger Jahre etwa kommen von Paris Apparate zum Haushaltungsgebrauch in den Handel, welche folgende Einrichtung haben. Ein cylindrisches doppelwandiges Gefäss aus Blech trägt in der Mitte des Mantels zwei Zapfen, die auf zwei auf einer Holzplatte befestigten Stützen ruhen; der eine Zapfen setzt sich in eine Kurbel fort, welche dazu dient, den Cylinder in Umdrehung zu versetzen. Die beiden ebenen Endflächen des Cylinders sind Holzscheiben, welche durch einen eigenthümlichen Verschluss auf den Cylinder aufgedrückt werden; zur Herstellung vollkommener Dichtung sind Gummiringe unterlegt. Der Zwischenraum beider Cylinderwände ist mit einem schlechten Wärmeleiter ausgefüllt. In das Innere ist ein Blechconus eingesetzt, welcher,

von der einen Seite zugänglich, den Syrup aufnimmt; der ringförmige Zwischenraum wird von der anderen Seite mit Eis und Salz ausgefüllt. Nachdem die Deckel fest aufgesetzt sind, wird gedreht, zuerst etwa fünf Minuten lang, dann der Syrupdeckel abgehoben und das bereits an der Wand ausgeschiedene Gefrorne mit einem Spatel abgelöst und mit dem Uebrigen verrührt, wodurch sich butterförmige Consistenz herstellt; der Apparat wird dann wieder verschlossen, umgedreht und nach fünf Minuten von Neuem geöffnet und der Inhalt verrührt, und ebenso ein drittes Mal. Nach einer Viertelstunde ist der Syrup fest. Der Apparat wirkt ganz zufriedenstellend, aber seine Bedienung ist etwas umständlich, auch ist er ziemlich theuer.

Der Verfasser hat eine vereinfachte Maschine hergestellt, auf deren Einrichtung ihn die Beobachtung geführt hatte, dass auch die concentrirte Kochsalzlösung das Eis schmilzt und zwar, sofern sie concentrirt erhalten wird, unter Erzeugung derselben niedrigen Temperatur wie bei der Einwirkung von festem Salz auf Eis [1]). Die Maschine besteht aus folgenden drei Theilen: einem cylindrischen Hafen (Kühlgefäss) mit Doppelwandung, oben ganz offen, ferner einem conischen Blecheinsatz (Friergefäss), von etwa halber Weite, bis nahe zum Boden herabgehend, oben mit festverbundener Deckplatte, die auf dem cylindrischen Gefäss ruht und kapselförmig dasselbe fest umschliesst, während die Oeffnung des Einsatzes selbst unverschlossen bleiben kann; endlich drittens einem ringförmigen siebartigen Gefäss (Salzbehälter), welches in den Zwischenraum zwischen Hafen und Friergefäss eingesenkt wird und etwa bis zur Mitte herabreicht. Der Hafen wird bis zur Hälfte mit zerstossenem Eis angefüllt, dann wird eine concentrirte Salzlösung eingegossen, hierauf das mit Salz gefüllte Siebgefäss eingehängt und endlich das mit dem Syrup zu füllende Friergefäss eingedrückt, welches von der Kältemischung bis oben berührt wird. Das Eis schmilzt in der Kochsalzlösung; diese sich verdünnend löst wieder Salz aus dem Sieb und erhält sich dadurch nahe gesättigt und in ihrer Wirkung auf das Eis ungeschwächt. Die Temperaturerniedrigung durch das ganze Gefäss ist eine gleichförmige, eine mechanische Bewegung der Mischung findet nicht statt. Das nothwendige Verrühren des gefrierenden Syrups erfolgt in Zwischenräumen von etwa fünf Minuten, ohne dass man an der Zusammensetzung des Apparats dabei das Geringste zu ändern braucht. Die Maschine wird von C. Beuttenmüller & Co. in Bretten in eleganter Form als Tafelgeräth hergestellt.. Neuerdings wird der Apparat in etwas grösserem Maassstabe auch in der Parfümerie verwendet zum Scheiden der fetten Oele vom Spiritus.

Kältemischungen, bei denen durch Auflösung von Salzen in Flüssigkeiten Temperaturerniedrigung bewirkt wird, sind in den letzten

---

[1]) Meidinger, Bad. Gewerbz. 1872, Beil. Nro. 6; Dingl. pol. J. CCIV, 409.

Jahren mehrfach untersucht worden, nachdem verschiedene für deren Anwendung bestimmte kleine Haushaltungs-Eismaschinen in den Handel gelangt waren. Der Verfasser hat nach eigenen Versuchen eine Tabelle von 16 Mischungen [1]) zusammengestellt, aus der wir einen kleinen Auszug, die dienlichsten Mischungen enthaltend, wiedergeben wollen.

Mischung	Temperatur-abnahme	Specif. Wärme der Lösung	Volumgewicht der Lösung	Wärmeeinheitenverlust von		Für 120 Wärmeeinheite aufzuwenden		
				1 Kg Mischung	1 l Mischung	Salz Kg	Wasser Kg	Kosten in Rml
1 Kochsalz, 3 Eis . .	21⁰ [2])	0·83	1·18	125	100	0·5	1·5	0·34 bis (
3 kryst. Glaubersalz, 2 conc. Salzsäure .	37⁰	0·74	1·31	55	74	2·7	1·8	1·0 bis (
2 salpeters. Ammoniak, 1 Salmiak, 3 Wasser	30⁰	0·70	1·20	42	51	3	3	7·6 bis 6
3 Salmiak, 2 Salpeter, 10 Wasser	26⁰	0·76	1·15	40	46	2·1	4·2	2·6 bis 2
3 Salmiak, 2 Salpeter, 4 Glaubersalz (kryst.), 9 Wasser .	32⁰	0·72	1·22	50	61	2·5	2·5	1·8 bis 1

Salzgemenge geben weit grössere Temperaturerniedrigung als die einfachen Salze, da sie sich zusammen in viel weniger Wasser auflösen. 1 Thl Salmiak löst sich in 3 Thln Wasser und erniedrigt die Temperatur um 19⁰ C., Salpeter löst sich in 6 Thln Wasser und erniedrigt die Temperatur um 11⁰ C. Man vergleiche nun damit die vierte und fünfte Mischung, welche gleichfalls concentrirte Lösungen bilden; besonders merkwürdig ist wieder die fünfte der vierten gegenüber.

[1]) Meidinger, Bad. Gewerbz. 1868, 98.

[2]) Die Zahl 21 für Kochsalz-Eis fällt mehr ins Gewicht als es den Anschein hat. Sie bedeutet nämlich die Temperatur unter 0⁰, und zwar die andauernde Temperatur, so lange, bis alles Material geschmolzen ist. Die den anderen Kältemischungen gegenüber richtige Verhältnisszahl würde mit 81⁰ zu bezeichnen sein, der Summe der latenten Wärme des Eises 79 und der Auflösungswärme des Salzes 2·5. Diese Temperatur würde in der That auch beobachtet werden, sofern die concentrirte Kochsalzlösung keinen Gefrierpunkt hätte; dann würde die ganze Masse von Eis und Salz auf einmal schmelzen.

Die drei letzten Verticalspalten enthalten Materialaufwand und Kosten (bei Detail- und Engroseinkauf) für 120 Wärmeeinheiten, womit man bei der Salz-Eis-Mischung im Stande ist, 1 Kg Wasser in Eis zu verwandeln; bei den anderen Mischungen erhält man jedoch nur etwa $1/2$ Kg Eis für diesen Aufwand. Die Salz-Eis-Mischung, welche zum Vergleiche beigesetzt wurde, ist, wie man sieht, um ein Mehrfaches wirksamer und billiger wie alle anderen Mischungen, sofern man nur einen einmaligen Gebrauch der Materialien im Auge hat. Die zweite der Mischungen, Glaubersalz-Salzsäure, lässt sich auch nicht wieder restituiren, ebenso nicht leicht die letzte wegen des krystallisirten Glaubersalzes. Diese beiden sind aber noch relativ billig. Die Mischung, bei welcher sich durch Abdampfen der Lösung das Salzgemenge leicht wieder in der anfänglichen Beschaffenheit herstellen lässt, salpetersaures Ammoniak-Salmiak, ist hingegen in der ersten Anschaffung so kostspielig, dass eine nur einmalige Verwendung ganz unthunlich erscheint. Letztere Mischung wurde einem auf der Pariser Ausstellung 1867 zuerst bekannt gewordenen Apparat von S. Charles beigegeben. Dieser Apparat besteht aus einem kleinen hölzernen Fass mit durchlochtem Deckel; das einzustellende Füllgefäss für das zu Gefrierende besteht aus Zinn und besitzt einige Schraubenflügel, durch welche bei der Umdrehung eine Durcheinandermengung von Salz und Wasser bewirkt wird; auf dieses Gefäss kommt ein Deckel mit einem Schwungrädchen zu sitzen, durch dessen Umdrehung zugleich das ganze Gefäss gedreht wird. — Eine andere Form stammt von Toselli & Co. in Paris und wird *glacière italienne roulante* genannt[1]). Sie besteht aus einer hohen blechernen Büchse, in welche eine etwas conisch geformte blecherne Röhre eingehängt wird. Eine gute Dichtung verbindet beide Gefässe am Rande, der Einsatz, in welchen der Syrup gelangt, wird noch besonders geschlossen. In den ringförmigen Zwischenraum beider Gefässe kommt die Kältemischung. Das äussere Gefäss wird nach der Einladung mit einem Tuchmantel umgeben und dann auf dem Tisch hin und her gerollt. In der Wirkung stehen sich beide Formen von Apparaten gleich, die erstere ist wohl etwas handlicher im Gebrauch. — Eine grosse Verbreitung haben alle diese Apparate nicht erlangen können, wenigstens nicht an den Orten, wo Eis überhaupt zu bekommen ist; man ist gezwungen mit grossen Massen zu arbeiten, um kleine Resultate zu erzielen (4 Kg Salzmischung geben kaum 1 Kg Gefrornes von etwas geringerer Consistenz als das mit der Salz-Eis-Mischung dargestellte, oder etwas mehr als $1/2$ Kg Eis im Sommer). Steht kein kaltes Brunnenwasser zur Verfügung oder ist kein kühler Keller da, so bleibt das Resultat überhaupt ein unsicheres, man müsste denn gerade doppelt arbeiten, um zuerst kaltes Wasser zu bereiten, wodurch aber die Umständ-

[1]) Bad. Gewerbz. 1868, 106 und Wagn. Jahresber. 1867, 538 u. 1868, 605.

lichkeit nur vermehrt würde. Das Abdampfen der Salzlösung, um das Salz wieder zu gewinnen, ist eine Arbeit, wie sie sonst in der Küche nicht vorkommt und die einige Aufmerksamkeit in der Behandlung erfordert; die Summe der Operationen bleibt für das Hauswesen zu schwerfällig, wenn auch die Kosten für die Restituirung des Salzes unerhebliche zu nennen sind.

Es handelt sich noch um die Frage, ob das Mittel der Salzauflösung sich nicht etwa für technische Fabrikation von Eis im Grossen eignet. Diese Frage kann rechnungsmässig beantwortet werden mit Hilfe der in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen. Um 1 Kg Eis aus Wasser von der bei uns mittleren Jahrestemperatur von 12° C. herzustellen, wird man technisch, mit Berücksichtigung der Verluste, nicht viel weniger als 120 Wärmeeinheiten brauchen. Die Mischung 3 Kg salpetersaures Ammoniak-Salmiak mit 3 Kg Wasser giebt zwar so viel, davon fällt aber wenig mehr als die Hälfte unter 0°, da ja auch diese Substanzen von der Anfangstemperatur 12° (günstigsten Falls) gedacht werden müssen. Nun lässt sich allerdings durch Gegenströmungen die in der abgängigen zum Gefrieren nicht mehr benutzbaren Mischung noch enthaltene Kälte auf das bei frischer Mischung zu verwendende Wasser übertragen und soweit denkbarer Weise die gesammte Auflösungskälte unter 0° nutzbar machen (Verluste unberücksichtigt gelassen). Man bedarf dann 3 Kg Wasser für 1 Kg Eis und bei der Restituirung müssen diese 3 Kg im Kessel durch künstliche Wärme verdampft werden. Die Leistung von 1 Kg unter dem Kessel verbrannter Kohle beträgt nun ungefähr 6 Kg Dampf oder doch nur wenig mehr. Es folgt daraus, dass mittelst 1 Kg Kohle nicht mehr als 2 Kg Eis bereitet werden können, ganz abgesehen von der für den Transport der vielen Flüssigkeit erforderlichen Maschinenkraft. Dieses Resultat ist ein sehr ungünstiges, da mit den anderen Eismaschinen viel mehr, mit der Ammoniakmaschine die vier- bis fünffache Leistung erzielt wird. Man hat aus diesen Gründen auch noch keine technischen Apparate für die Fabrikation von Eis im Grossen, die sich sonst durch eine verhältnissmässige Einfachheit in der constructiven Form (nur offene Gefässe) von den anderen Systemen unterscheiden würden, zur Ausführung gebracht. Es ist auch nicht zu erwarten, dass die Umstände sich je günstiger gestalten; man müsste denn Salze auffinden, die bei ihrer Auflösung eine um ein Mehrfaches grössere Temperaturerniedrigung bewirkten als die bekannten Mischungen. Das steht nun nicht in Aussicht, nachdem die bekannten Salze alle auf dies Verhalten untersucht sind. Wäre Kochsalz ein so kostspieliger Körper, dass man auf seine Wiedergewinnung bedacht sein müsste, so würde selbst bei Abdampfung der von der Eis-Kochsalz-Mischung stammenden Lösung mittelst 1 Kg Kohle nicht mehr Salz als für 4 Kg Gefrornes Eis auszuscheiden sein.

Wir erwähnen noch zum Schluss, dass im Jahre 1869 Rüdorff[1]) eine Untersuchung über die durch Auflösen von einfachen Salzen zu erzielende Temperaturerniedrigung angestellt hat; die beigefügte Tabelle enthält 20 Salze, von denen wir zwei bis dahin noch nicht untersuchte hervorheben, da sie von einzelnen Salzen die tiefste Temperaturerniedrigung bewirken: Schwefelcyanammonium und Schwefelcyankalium. 105 Theile des ersteren in 100 Theilen Wasser, gelöst, bewirken eine Temperaturerniedrigung von 31·2°, 130 Theile des letzteren in 100 Theilen Wasser sogar von 34·5°.

II. Kälte durch freiwillige Verdampfung (Verdunstung).

Flüssigkeiten, welche die Fähigkeit besitzen Dämpfe zu bilden, bedürfen bekanntlich zu ihrem Uebergange in den Dampf- oder Gaszustand bedeutender Wärmemengen (Verflüchtigungswärme), welche nothwendig sind, sie in Gasform zu erhalten. Die Verflüchtigungswärme wird von dem Thermometer nicht angezeigt und führt aus diesem Grunde häufig den Namen der gebundenen Wärme, zur Unterscheidung von der auf das Thermometer einwirkenden, die Temperatur bedingenden, oder sogenannten freien Wärme. Die gebundene Wärme verschiedener Flüssigkeiten ist übrigens sehr ungleich; die des Wassers z. B. bei der Verdunstungstemperatur von 34° beträgt 583 Wärmeeinheiten, die eines gleichen Gewichtes Aether bei derselben Temperatur (dem Siedpunkte des Aethers) nur 90 Wärmeeinheiten.

Beim Vorgange der Verdunstung sind die Flüssigkeiten genöthigt, ihren Bedarf an Verflüchtigungswärme zunächst aus ihrem eigenen Vorrath von freier Wärme zu schöpfen. In Folge dessen sinkt ihre Temperatur. Da jedoch einem jeden Körper, dessen Temperatur niedriger ist als diejenige seiner Umgebung, Wärme von aussen zufliesst, und da dieser Zufluss um so lebhafter erfolgt, ein je grösserer Temperaturunterschied sich zeigt, so kann die erwähnte Abkühlung nicht bis ins Unbegrenzte fortschreiten. Es muss vielmehr schliesslich immer ein Gleichgewichtszustand eintreten, sobald bei einer gewissen Temperaturerniedrigung der durch Fortdauer der Dampfbildung herbeigeführte Verlust an freier Wärme gleichzeitig durch Wärmezufuhr von aussen wieder ausgeglichen wird.

Der Eintritt, wie die Tiefe dieses niedrigsten Temperaturpunktes einer verdunstenden Flüssigkeit ist mehr oder weniger von äusseren Einflüssen abhängig. Ersterer wird aber in allen Fällen dadurch be-

[1]) Rüdorff, Ber. Chem. Ges. II, 68; Dingl. pol. J. CXCIV, 57; Wagn. Jahresber. 1869, 508.

schleunigt, dass bei sinkender Verdunstungstemperatur die Spannkraft des gebildeten Dampfes, und mit dieser wieder die Dichtigkeit des letzteren und seine Verdunstungsmenge abnimmt. Der Raum z. B. von 1 cbm, welcher bei 34° sich mit 37·25 g gesättigten Wasserdampfs erfüllen kann, vermag davon bei 0° nur 4·76 g, bei — 10° sogar nur 2·29 g aufzunehmen. Es ist hiernach vollkommen einleuchtend, dass von — 10° an gerechnet, im Uebrigen unter gleichen Umständen, die Verdunstung viel langsamer fortschreitet, folglich der Wärmezufluss von aussen sich mehr geltend macht, als von 34° an gerechnet.

Aehnlich ist es bei anderen Flüssigkeiten; so jedoch, dass allgemein gesprochen, diejenige am raschesten verdunstet, welche bei einer gegebenen Verdunstungstemperatur das grösste Spannungsmaximum besitzt, oder was dasselbe sagt: deren Siedpunkt am niedrigsten liegt. So erhält man bei freiwilliger Verdampfung des Aethers im Raume von 1 cbm bei 34° 3750 g, bei 0° 1515 g, bei — 10° immer noch 654 g Dampf, während das Wasser bei dieser niedrigen Temperatur nur 2·29 g liefert. Die weit geringere latente Wärme des Aetherdampfes wird, wie man sieht, durch das ungleich grössere Gewicht der unter sonst gleichen Bedingungen verdunstenden Masse reichlich aufgehoben. So versteht man leicht die allgemein bekannte stark abkühlende Wirkung des verdunstenden Aethers.

Auffallender noch in dieser Hinsicht zeigen sich flüssige schweflige Säure und flüssiges Ammoniak, deren Siedpunkte beziehungsweise bei — 10° und — 33° liegen.

Die Stärke der Abkühlung einer verdunstenden Flüssigkeit wird wesentlich dadurch gefördert, dass man den Wärmezufluss von aussen möglichst zu hindern sucht. Dies geschieht bekanntlich durch die Benutzung schlecht leitender Umhüllungen. Andererseits sucht man solche Einflüsse zu beseitigen, welche die Schnelligkeit der Verdunstung stören. Dahin gehört zunächst Entfernung des äusseren Luftdrucks, denn die Luft setzt, wenn auch nicht der Bildung, wohl aber der schnellen Ausbreitung des von irgend welcher Flüssigkeit aufsteigenden Dampfes ein mechanisches Hinderniss entgegen; so kommt es, dass ein gegebener Raum, zu dessen vollständiger Ausfüllung mit gesättigtem Dampfe mehrere Minuten nicht ausreichen würden, sich nach Entfernung der Luft fast augenblicklich damit sättigt.

Zur Wegschaffung der Luft gebraucht man in den meisten Fällen eine gute Luftpumpe. Die Luftpumpe allein als Beförderungsmittel der Verdunstung würde jedoch meistens nicht hinreichen, weil ihre Wirksamkeit nicht gross genug ist, um auch die Dämpfe mit derselben Schnelligkeit, mit der sie in luftleeren Räumen erzeugt werden, weiter fortzuschaffen. Die Verdunstung wird aber ganz unterbrochen, sobald der vorhandene Raum sich mit Dämpfen von derjenigen Temperatur, bei welcher die Verdunstung vor sich geht, angefüllt hat. In sehr

befriedigender Weise erreicht man den Zweck einer raschen Entfernung der im leeren Raume von einer verdunstenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe durch die Absorption derselben, wie beispielsweise derjenigen der Wasserdämpfe durch concentrirte Schwefelsäure.

Für den Process der Kältebildung durch Verdunstung bieten sich vorzugsweise solche Flüssigkeiten, die technisch erst hergestellt werden müssen und einen erheblichen Werth besitzen. Es handelt sich daher bei der Eisfabrikation im Grossen ganz wesentlich um Zurückführung der entfernten Dämpfe in ihren ursprünglichen Zustand, d. h. in wieder verdampfbare Flüssigkeit, so dass der gegebene Stoff stets von Neuem verwendbar ist und sich nur in einem Kreislaufe befindet. Diese Zurückführung kann nach zwei in Form und Wirkung bedeutend verschiedenen Verfahrungsweisen erfolgen, als deren gegenwärtig noch fast einzige Repräsentanten die Aethermaschine und die Ammoniakmaschine angesehen werden können.

Die Aethermaschine. Dieselbe ist folgendermaassen eingerichtet. Eine durch einen besonderen Motor (in der Regel Dampfmaschine) betriebene doppeltwirkende Luftpumpe zieht unausgesetzt Aetherdampf aus einem mit flüssigem Aether gefüllten Gefäss (Verdunstungsbehälter, Eisbildner); beim Rücklauf des Kolbens wird der Dampf comprimirt und dann in ein durch Wasser gekühltes Schlangenrohr getrieben; im Verhältniss als der durch die Verdichtung heiss gewordene Dampf sich hier abkühlt, condensirt er sich zu Flüssigkeit, welche in einem Gefäss sich sammelt und von hier unter dem Druck des verdichteten Dampfes in den Verdunstungsbehälter zurückgepresst wird, woselbst sich das Spiel erneuert.

Das Princip der Aethermaschine wurde in England bereits im Jahre 1834 von Jac. Perkins[1]) zu London patentirt. Sein Apparat enthält alle für eine continuirliche Functionirung erforderlichen Organe: Verdunstungsbehälter, Luftpumpe und Schlangenrohrcondensator. Der Verdunstungsbehälter besteht nach der Zeichnung aus einem kesselartigen, aus zwei Kugelabschnitten gebildeten Gefäss, das rings von Wasser umgeben ist. Diese Anordnung ist eine etwas unzweckmässige, und darin mag der Grund liegen, dass man über die Entwickelung des Apparates nichts weiter vernommen hat, vielleicht war aber auch die Zeit damals noch nicht reif zur Verwerthung der Sache, resp. die Nachfrage nach Eis noch nicht gross genug, um die künstliche Erzeugung desselben

---

[1]) Die historischen Nachweise über die ersten Versuche zur Herstellung von Eismaschinen, soweit in die technische Literatur darüber nichts eingegangen ist, wurden dem Verfasser durch entgegenkommende Mittheilung der gedruckten englischen Patentbeschreibungen Seitens des Patent office in London möglich gemacht, wofür an dieser Stelle öffentlich Dank ausgesprochen wird.

zu einem lohnenden Geschäft zu machen. — Das nächste Patent auf eine Aether-Eismaschine wurde im Jahre 1856 an John Harrison von Geelong in Victoria ertheilt; im September 1857 erhielt derselbe ein Verbesserungspatent und nach dem letzteren ist die Maschine folgendermaassen eingerichtet: Der Verdunstungsbehälter hat die Form eines liegenden Röhrenkessels mit zahlreichen engen Röhren. Durch die Röhren strömt unausgesetzt eine oben aufgepumpte concentrirte Kochsalzlösung und zwar, da dieselben in drei Partien von oben nach unten getheilt sind, im Zickzackweg nach unten. Die Aetherflüssigkeit strömt aus dem Condensator in den Kessel ausserhalb der Röhren oben zu. Die Kochsalzlösung gelangt aus dem Kessel in einen langen Kasten, worin die zum Gefrieren eingehängten Gefässe mit Wasser (Eisbüchsen) sich befinden, durchströmt denselben und wird durch die Pumpe in den Kessel zurückgeschafft. Die Anordnung ist ganz rationell. Harrison gab in seiner Patentbeschreibung an, dass er mittelst seiner Maschine die Temperatur bis zu — 29° habe bringen können; als zweckmässigste vom ökonomischen Standpunkt bezeichnet er jedoch eine solche von — 2 bis — 5°; das Gefrieren geht zwar dann langsamer von Statten, aber der Kraftaufwand der Maschine ist viel geringer und das Eis wird durchsichtig wie das Natureis. — Ende des Jahres 1859 wurde in Liverpool von Lawrence eine Fabrik zur Erzeugung künstlichen Eises eingerichtet, die das Pfund Eis zu ½ Penny verkaufte. Dullo [1]) und Grüneberg [2]) haben (letzterer mit Abbildungen) Berichte über dieselbe gegeben. Mit einer Dampfmaschine von 15 Pferdekräften sollen täglich 40 bis 60 Centner Eis hergestellt werden können. — Im Jahre 1860 beschrieb Laboulay [3]) eine Aether - Eismaschine von F. Carré in Paris. Bei derselben wirkte der verdunstende Aether unmittelbar auf das zu gefrierende Wasser ein [4]). Dieselbe wurde übrigens von Carré bald aufgegeben, nachdem derselbe zur Ausführung der viel wirksameren Ammoniakmaschine gelangt war. — Im März des Jahres 1862 erhielt Dr. Siebe in Lambeth (London) eine vervollkommnete Construction der Eismaschine für England patentirt. Die allgemeine Anordnung ist die gleiche wie bei Harrison. Statt des horizontalen wird jedoch ein verticaler Röhrenkessel angewendet. Ferner finden sich Abänderungen an Luftpumpe und Kühler, die jedoch das Princip nicht berühren; die Eisbüchsen sind derartig eingerichtet, dass wenn die zuerst gefrierende, welche der Einströmung der kalten Lösung zunächst ist, herausgenommen wird, die ganze Reihe sich vorschiebt und die mit frischem Wasser gefüllte Büchse sich hinten einsetzen lässt. — Von da an ist in der Literatur Siebe's Name allein mit der

---

1) Dullo, Dingl. pol. J. CLVIII, 115. 2) Grüneberg, Pol. Centralbl. 1863, 656. 3) Laboulay, Bull. Soc. d'Enc. 1860, 129. 4) Dingl. pol. J. CLVIII, 109.

fraglichen Maschine verbunden, die übrigens wiederholt als nach Harrison's Princip bezeichnet wird. Die Siebe'sche Maschine erschien auf der Londoner Ausstellung 1862. Schmidt[1]) gab eine Beschreibung mit Zeichnung der zur Ausstellung gebrachten Siebe'schen Maschine, wobei bemerkt wird, dass eine in Siebe's Eigenbesitz befindliche Maschine in 24 Stunden mit einem Motor von 24 Pferdekräften 5 Tonnen Eis fertige; dies wären günstigsten Falls 4 Kg Eis auf 1 Kg Kohle. Der Verdunstungsbehälter bei dieser Maschine ist übrigens wieder ein Kessel mit horizontalen Röhren. Es wird angegeben[2]), dass die Kosten für Fabrikation des Eises $1\frac{1}{2}$ Rmk. pr. Centner betrügen. — Eine weitere Nachricht über die Siebe'sche Maschine brachte 1868 das englische Journal Engineering[3]) (Nr. 483). Hiernach befand sich eine solche in der Truman'schen Brauerei in London, mit einer Leistung von 6 Tonnen Eis in 24 Stunden, wofür eine Hochdruckmaschine von 15 Pferdekräften erforderlich war. Mit 1 Ctr. Kohlen wurden $4\frac{1}{2}$ Ctr. Eis gefertigt. Die Kochsalzlösung soll hier eine Temperatur zwischen — 8 und — 12° haben. Endlich erschien noch im Jahre 1870 eine letzte Nachricht über die Siebe'sche Maschine[4]). Es wird hier eines neuen, sehr compacten kleinen Apparates Erwähnung gethan, der mittelst einer 5 bis 6 Pfund Kohlen stündlich consumirenden 1pferdigen Dampfmaschine 12·5 bis 15 Kg Eis stündlich fertige, d. h. also für 1 Kg Kohlen 5 Kg Eis. — Aus anderen Ländern und von anderen Constructeuren ist über die Aether-Eismaschine nichts bekannt geworden. In Deutschland ist dieselbe unseres Wissens nicht in Gebrauch gekommen. Auf der Wiener Weltausstellung war dieselbe übrigens in einem Exemplar (von Siebe & Gorman in London) vertreten.

Der Aether ist eine Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei 35° C. siedet; unter anderen Umständen stehen Druck und Temperatur in folgender Beziehung:

Temperatur:	— 20	0	+ 20	40	60	90	120° C.
Druck:	0·09	0·24	0·6	1·2	2·3	5	10 Atm.

Bei einer Verdampfung tief unter dem Gefrierpunkt des Wassers ist die Spannung der Dämpfe sehr gering, vielleicht nur $\frac{1}{10}$ Atm., und drückt deshalb die äussere Luft dauernd sehr stark auf das Verdunstungsgefäss, sowie beim Ansaugen des Dampfes auf die Luftpumpe; die Verbindungen und Dichtungen müssen daher mit grosser Sorgfalt hergestellt werden, damit keine Spur von Luft eindringe, welche sofort den schädlichsten Einfluss auf die Arbeit der Maschine, resp. auf die Schnelligkeit der Verdampfung ausüben würde. Bei der Comprimirung des Dampfes steigt dessen Druck auf mehrere Atmosphären; auch findet eine Temperatur-

[1]) Schmidt, Dingl. pol. J. CLXVIII, 434. [2]) Dingl. pol. J. CLXVII, 397. [3]) Dingl. pol. J. CXCI, 189. [4]) Prakt. Mech. J. 1870, 251.

erhöhung statt, die gewiss mehr als 60° beträgt. Unter diesem Druck abgekühlt condensirt sich der Dampf zu Flüssigkeit. Nähere Angaben über die Druck- und Temperaturverhältnisse des Aetherdampfes in der Eismaschine konnten nicht gefunden werden. Die Basis für die Berechnung der theoretischen Leistungsfähigkeit der Maschine ist übrigens die gleiche wie bei der später zu besprechenden Luftmaschine, für welche die erforderlichen Daten vorliegen; es kann deshalb auf letztere verwiesen werden. Aus der bekannten Grösse von 90 Wärmeeinheiten für die latente Wärme des Aetherdampfes kann abgeleitet werden, wie viel Aether für eine bestimmte Menge Eis theoretisch verdunstet werden muss.

Ersatz des Aethyläthers durch Methyläther. Der Methyläther, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylalkohol oder Holzgeist gebildete, dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist erzeugten gewöhnlichen Aether homologe Verbindung, unterscheidet sich von diesem durch viel grössere Flüchtigkeit. Der Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Atmosphärendruck gasförmig und lässt sich nur durch starke Abkühlung oder Zusammendrückung zu einer Flüssigkeit verdichten. Diese siedet unter dem Druck einer Atmosphäre schon bei — 21° C. Tellier in Paris hat diese Substanz als Kälte erzeugendes Mittel in einer Eismaschine benutzt, die im Uebrigen constructiv genau der zuvor beschriebenen Aethermaschine entspricht [1]). Der Unterschied in der Wirkung ist nur darin zu suchen, dass man eine viel niedrigere Temperatur herstellen kann und dass im Innern des ganzen Maschinencomplexes stets ein starker Ueberdruck herrscht, so dass der Dampf das Bestreben hat, an den Dichtungen herauszutreten und der Luft der Eintritt damit verwehrt bleibt; auch kann die Luftpumpe von viel kleineren Dimensionen sein, da sie dichteren Dampf zieht und comprimirt, wodurch die Arbeitsverluste der Kolbenreibung beträchtlich vermindert werden. Wird übrigens in Wirklichkeit bei grösseren Temperaturdifferenzen wie in der gewöhnlichen Aethermaschine gearbeitet, so muss der Motor eine grössere Arbeit aufwenden, wie sich aus der Theorie der Luftmaschine ergiebt. Für gleiche Temperaturen bei der Verdampfung und Verdichtung ist der theoretische Nutzeffect beider Maschinen der gleiche.— Tellier hält von dem Methyläther immer eine hinreichende Menge in gusseisernen Gefässen, die einen Druck von 10 Atmosphären aushalten können, vorräthig; öffnet man einen Hahn, so entströmt das Gas, die Flüssigkeit kühlt sich ab, und indem man das Gefäss in Wasser stellt, kann man dieses bald zum Gefrieren bringen. Der Aether geht dabei

---

[1]) Engineering 1871, 179; Dingl. pol. J. CCIII, 191; Pol. Centralbl. 1872, 38.

allerdings verloren. Gelegentlich wird man übrigens von diesem Mittel Gebrauch machen können.

Noch andere Substanzen von niedrigem Siedpunkt lassen sich gleich den genannten Aetherarten als Mittel zur Temperaturerniedrigung benutzen, ohne dass von der theoretischen Nutzleistung ein anderes Ergebniss zu erwarten wäre. So verwendet van der Weyde in New-York das Chymogen, einen zwischen 0° und 16° C. verdampfenden Bestandtheil des natürlichen Petroleums, von dem das Liter in den Vereinigten Staaten nicht mehr als 14 bis 24 Pfennige kostet [1]). Liénard & Hugon in Paris sollen Schwefelkohlenstoff anwenden [2]). Ueber einen originellen Vorschlag (von Mort und Nicolle), der als eine Combination des soeben besprochenen mit dem folgenden System anzusehen ist, werden wir später zu berichten haben.

Verwendung der Kohlensäure. Die Kohlensäure ist wiederholt als Mittel zur Kälteerzeugung vorgeschlagen worden; so wurde im Jahre 1867 ein englisches Patent auf dieselbe mit vorläufigem Schutz genommen, aber nicht weiter verfolgt. *A priori* kann man die Kohlensäure nicht für ein sehr geeignetes Mittel zur Kälteerzeugung halten. Sie hat allerdings vor allen anderen bis jetzt angewendeten Stoffen (mit Ausnahme der Luft) den Vorzug der Billigkeit und, den Aetherarten gegenüber, der Unverbrennlichkeit und dadurch Ungefährlichkeit. Der Druck der flüssigen Substanz ist jedoch ein enormer und darum müssen die Gefässe sehr stark hergestellt werden und werden die Dichtungen Schwierigkeiten verursachen. Temperatur und Druck der flüssigen Kohlensäure stehen nämlich im folgenden Verhältniss:

Temperatur:	— 60	— 30	— 15	— 5	0	+ 10	+ 15	+ 30° C.
Druck:	4·5	16	25	33	38	46	51	73 Atm.

Da die Temperatur, bei welcher die Kohlensäure in dem Kühler verdichtet wird, nicht niedriger als + 10° C. sein kann, so steht sie also dann unter einem Druck von 46 Atmosphären, und die Verdichtung würde etwa bei — 30° C. unter einem Druck von 16 Atmosphären erfolgen. —

Die Wiener Weltausstellung führte einen eigenthümlichen Versuch vor, die Kohlensäure zugleich als Kraft und als Kälte erzeugendes Mittel zu verwenden. Die betreffende Maschine war von L. Seyboth in Wien ausgestellt und folgendermaassen angeordnet. Die Kohlensäure wurde aus Spatheisenstein mit Schwefelsäure hergestellt. Sie entwickelte sich in einem geschlossenen Raume unter einem Druck von 4 bis 6 Atmosphären. Auf Brunnenwasserwärme abgekühlt strömte sie dann in eine Expansionskolbenmaschine, um hier gleich dem Dampf

---

1) Deutsche Industriez. 1869, 338. 2) Privatmittheilung.

Arbeit zu leisten. In Folge der starken Expansion kühlt sie sich bedeutend ab (siehe weiter unten) — es sollen Temperaturen von 20 bis 30° unter Null erreicht worden sein — und kann aus der Maschine austretend zum Abkühlen von Stoffen, zur Eiserzeugung etc. verwendet werden. Endlich steht die Kohlensäure auch noch zur Herstellung von Sodawasser zur Benutzung. Die zur Ausstellung gebrachte Maschine leistete als Motor die Arbeit von 2 Pferdekräften. Die Kosten des Gases sollen durch den gebildeten Eisenvitriol gerade gedeckt werden; aus 1 Ctr. Schwefelsäure (5 fl. österr.) und 1 Ctr. Spatheisenstein (1 fl. 50 kr., zusammen 6 fl. 50 kr.) erhält man 240 Pfd. Eisenvitriol (zu 3 fl. pr. Ctr., giebt 7 fl. 20 kr.) Der Gedanke dieser Combination ist ohne Zweifel recht sinnreich, in einem einzelnen Falle mag sich auch die Ausführung lohnend erweisen; eine allgemeine technische Verwerthung lässt sich jedoch darauf nicht gründen. 1 Ctr. Spatheisenstein giebt ungefähr 20 Kg Kohlensäure, entsprechend 2 cbm bei 5 Atmosphären. Auf 1 Atmosphäre expandirt kann diese Menge theoretisch höchstens 170 000 Kilogrammmeter Arbeit leisten, entsprechend 1 Pferdekraft während etwa einer halben Stunde. Durch die Expansion verliert das Gas ungefähr 200 Wärmeeinheiten und höchstens der gleiche Betrag steht für Eisbildung zur Verfügung; kaum 2 Kg Eis sind damit herzustellen. Es ergiebt sich hieraus, dass ausserordentlich grosse Mengen Materials für den Process erforderlich sind, so dass sich für den gewonnenen Eisenvitriol kaum genügende Verwendung finden dürfte. Auch die abziehende Kohlensäure liesse sich nur zum kleineren Theile für Bereitung von kohlensaurem Wasser nutzbar machen und müsste für diesen Zweck erst wieder comprimirt werden, so dass es vortheilhafter erschiene, dieselbe gleich von Anfang an, wenn sie aus dem Entwickler kommt, in das Wasser zu leiten. Wenn die Kohlensäure, aus dem Eisbildner tretend, zur Herstellung von kohlensaurem Wasser verwendet wird, so muss die Absorption etwa bei — 5° unter einem Druck von 33 Atmosphären erfolgen, ein fast sechsmal stärkerer Druck als nöthig. Die Arbeit, welche die Maschine aufwenden müsste, um diesen Ueberdruck zu erzeugen, ist geradezu verloren. Die latente Dampfwärme der Kohlensäure ist zwar bis jetzt nicht bekannt, wäre dieselbe aber auch gross (was wegen des hohen Volumgewichts nicht wahrscheinlich), so würden doch ungeheure Mengen an Kohlensäure erforderlich sein zur Herstellung von nur einigermaassen erheblichen Quantitäten Eis, viel grössere als nur je daran gedacht werden könnte, in der Fabrikation moussirenden Wassers wieder zu verwenden. Wir können somit dem ausgeführten Apparat kein günstiges Prognostikon stellen; viel rationeller würde die Verwendung der Kohlensäure im Kreisprocess sein.

D i e A m m o n i a k m a s c h i n e. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas; unter Druck kann es zu einer Flüssigkeit

verdichtet werden. Temperatur und Druck der Dämpfe des flüssigen Ammoniaks stehen nach Regnault im folgenden Verhältniss:

Temperatur:	+ 40	+ 20	0	— 20	— 30	— 40° C.
Druck:	15·5	8·5	4·4	1·84	1·16	0·7 Atm.

Das Ammoniakgas löst sich sehr leicht in Wasser; bei 0° sättigt sich das letztere mit seinem 1050fachen Volum oder 0·875 Gewichtstheilen; bei 20° mit 654 Volum oder 0·52 Gewichtstheilen, etwas mehr als der Hälfte seines Gewichtes. In diesem Zustand bildet es den käuflichen Salmiakgeist. Die Absorption erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung; daraus lässt sich die latente Wärme des Ammoniakgases zu 500 berechnen, also nahe derjenigen des Wasserdampfes. Durch Erhitzen kann das von Wasser absorbirte Gas vollständig ausgetrieben werden. Ebenso durch Druckverminderung, in welchem Falle sich die Flüssigkeit abkühlen muss. Wird die Erhitzung des wässerigen Ammoniaks in einem geschlossenen Kessel vorgenommen, so kann das Austreiben des Gases selbst unter starkem Druck vor sich gehen. Wird das entwickelte Gas in einen Kühlbehälter geleitet, so muss es bei einer gewissen Temperatur seinen Sättigungspunkt überschreiten und sich zu flüssigem Ammoniak condensiren. Das flüssige (wasserfreie) Ammoniak, mit einem Behälter in Verbindung gebracht, in welchem Wasser enthalten ist, wird mit Lebhaftigkeit in denselben einströmen und vom Wasser aufgenommen werden; in einem gleichen Verhältniss, wie die Lösung sich dabei erhitzt, muss sich die verdampfende Flüssigkeit abkühlen, die Temperatur derselben kann bis auf — 50° C. sinken. Auf diesen Grundsätzen beruht der sinnreiche Apparat, welchen Ferd. Carré gebaut hat, und zwar in zwei Formen: für intermittirende und für continuirliche Eiserzeugung, die erstere für Productionen im Kleinen von 1 und 2 Kg, die letztere für technische Fabrikation im Grossen in vier Dimensionen von 25 bis 200 Kg stündlicher Production. (Fabrikanten der Apparate sind Mignon & Rouart in Paris.) Der intermittirende Apparat besteht einfach aus zwei durch ein Rohr fest verbundenen luftleeren Gefässen, in einem Gewicht, dass man das Ganze noch heben und umstellen kann. Das eine Gefäss enthält Salmiakgeist, das andere ist leer. Bei Beginn der Operation wird das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss auf ein Kohlenfeuer, das leere in einen Bottich mit kaltem Wasser gestellt. Durch die Hitze entwickelt sich das Gas und condensirt sich in dem kühl gehaltenen Gefäss zu Flüssigkeit. Ist alles Ammoniak übergegangen, so wird der Apparat aufgehoben, das zuvor erhitzte Gefäss wird in das Kühlwasser gestellt, das mit dem verflüssigten Gas erfüllte Gefäss in Berührung mit dem zu kühlenden Körper gebracht (in eine Einstülpung des Gefässes wird ein mit Wasser gefüllter Blechcylinder, die Eisbüchse, gestellt). Das flüssige Ammoniak verdunstet unter starker Temperaturerniedrigung und wird

im anderen Gefäss von dem daselbst zurückgebliebenen Wasser wieder absorbirt.

Der continuirlich wirkende Apparat ist complicirter gebaut. Vor Allem findet sich ein eingemauerter cylindrischer vertical gestellter Kessel vor, in welchem die Erhitzung und Verdampfung des Salmiakgeistes behufs Herstellung des flüssigen Ammoniaks ununterbrochen vor sich geht. Derselbe besteht aus zwei Abtheilungen, die untere enthält sehr verdünnte ihres Ammoniaks grösstentheils beraubte Lösung, die obere Abtheilung enthält eine Anzahl Becken, auf deren oberstes der frische Salmiakgeist zufliesst; die überströmende Flüssigkeit gelangt auf das nächste Becken und so weiter. Nur die untere Abtheilung ist dem Feuer ausgesetzt. Die sich entwickelnden sehr wässerigen Dämpfe bringen beim Aufsteigen immer mehr das Ammoniak in den Becken zur Verdunstung, welches zuletzt nahezu, jedoch nicht vollkommen wasserfrei entweicht. Das Gas gelangt jetzt in einen Kühlapparat, in welchem dasselbe zu Flüssigkeit condensirt wird. (Der Druck, unter welchem sich das Gas verdichtet, hängt von der Temperatur im Condensator ab, und schwankt zwischen 4·4 und 8·5 Atmosphären, wenn die Temperatur des Kühlwassers zwischen 0 und 20° variirt; die Destillationstemperatur beträgt circa 130°.) — Von hier gelangt unter dem Kesseldruck das flüssige Ammoniak in gleichförmiger Strömung in den Verdunstungsbehälter (Eisbildner); die Stärke des Zuflusses wird durch einen Regulator normirt. Die Einrichtung des Eisbildners bietet nichts Bemerkenswerthes, Chlorcalciumlösung nimmt die Kälte auf und überträgt sie auf das zu gefrierende Wasser; wenn irgend eine Flüssigkeit, z. B. Bierwürze, einfach gekühlt werden soll, so ist der vermittelnde Körper nicht nöthig. Das im Kühler verdunstende Ammoniak muss durch Wasser absorbirt werden. Als Absorptionsmittel verwendet man die nicht ganz erschöpfte Flüssigkeit der unteren Kesselhälfte, welche unausgesetzt in einem dünnen Strom austritt und gekühlt in das Absorptionsgefäss gelangt. Das letztere muss nun selbst wieder in einem Kühler liegen, damit die bei der Absorption entstehende hohe Temperatur die weitere Aufnahme von Gas nicht hindere. Es bildet sich hier also wieder der ursprüngliche Salmiakgeist. Mittelst einer Pumpe wird derselbe in den Kessel zurückgeschafft, unterwegs seine Wärme gegen die Wärme der aus dem unteren Kesseltheil abziehenden Flüssigkeit austauschend. Da das im Kessel verdampfende Ammoniak nicht ganz wasserfrei ist, so gelangt auch etwas Wasser mit in den Eisbildner; hier häuft sich dasselbe nun allmälig an und hindert die Lebhaftigkeit der Verdunstung; man muss deshalb von Zeit zu Zeit den Inhalt des Kühlers ablassen und denselben direct in den Kessel pumpen.

Die erste Kunde der hier beschriebenen Apparate brachte eine

Mittheilung von Carré[1]) selbst an die Pariser Akademie im December 1860. Das englische Patent Carré's ist datirt vom 15. October 1860. Nicht lange darauf, im Januar 1861[2]), machten die Herren Tellier, Budin & Hausmann sen. Prioritätsrechte auf die Erfindung geltend, die sie schon im Juli 1860 patentirt erhalten hätten[3]). Für kleine Apparate empfehlen dieselben zugleich schweflige Säure statt Ammoniaks, da dieselbe, wenn auch weniger in Wasser löslich, doch eines um die Hälfte geringeren Druckes bedürfe, wie das Ammoniak. Die Gerichte scheinen jedoch die Prioritätsfrage nicht zu Gunsten dieser Herren entschieden zu haben, da sich ihr Name an die weitere Entwickelung der Maschine nicht mehr anknüpft. Es wird nur noch einmal im Jahre 1862 erwähnt[4]), dass Tellier einen Bericht vorlegte, in welchem er Aethylamin und Methylamin statt des Ammoniaks in der grossen Maschine anzuwenden empfahl. Der Dampf des letzteren werde vom Wasser in doppelt so grosser Menge als Ammoniak aufgenommen und besitze sehr geringe Spannung, so dass der innere Druck in dem Apparat eine Atmosphäre kaum übersteige. Man hat jedoch bis jetzt nicht davon gehört, dass Maschinen für die Benutzung dieser Stoffe in Gebrauch gekommen seien. Da Tellier neuerdings, wie oben bereits erwähnt, eine Luftpumpenmaschine für Methyläther gebaut hat, so dürften sich wohl der Verwendung dieser Amine besondere Schwierigkeiten entgegengestellt haben. — Eine ausführliche Beschreibung der Carré'schen continuirlichen Maschine mit Abbildungen ist von Pouillet veröffentlicht worden[5]). Eine Beschreibung des kleinen intermittirenden Apparates mit Abbildung findet sich bei uns zuerst in dem Württemb. Gewerbeblatt 1861, Nro. 40 und ist von da in andere Blätter übergegangen[6]). Im Jahre 1868 bearbeitete der Verfasser für die Bad. Gewerbez. einen grösseren Artikel über Eismaschinen auf Grund eigener Experimente mit den bis dahin bekannten kleinen Apparaten, daselbst findet sich auch ausführlich der kleine Carré'sche Apparat beschrieben und durch Zeichnungen erläutert; die grössere der beiden Formen zu 2 Kg ergab mit 3/4 Kg Holzkohlen (Zeit des Anheizens 1 Stunde 20 Minuten und des Gefrierens 2 Stunden) das Quantum von 2 2/3 Kg Eis. So sinnreich und wirksam dieser Apparat auch ist, so konnte er doch nicht als Haushaltungsapparat empfohlen werden, seine Bedienung erfordert zu viel technisches Geschick. Im Jahrgang 1869 der Bad. Gewerbez. folgte dann eine Abhandlung über die Maschinen für technischen Betrieb; daselbst ist auch der grosse Carré'sche Apparat beschrieben und durch eine schematische Zeichnung erläutert. Es konnte daselbst

1) Carré, Compt. rend. LI, 1023. 2) Tellier, Budin u. Hausmann, Compt. rend. LII, 142. 3) Dingl. pol. J. CLX, 23 u. 120. 4) Tellier, Compt. rend. LIV, 1188; Dingl. pol. J. CLXV, 450. 5) Pouillet, Bull. Soc. d'Encourag. 1863, 32; Dingl. pol. J. CLXVIII, 171. 6) Dingl. pol. J. CLXIII, 182.

mitgetheilt werden, dass inzwischen zwei deutsche Firmen, O. Kropff & Co. in Nordhausen (seit 1867) und Vaass & Littmann in Halle a. d. S. (seit 1868), sich mit der Fabrikation von Ammoniak-Eismaschinen nach dem Carré'schen Princip befasst haben. Erstere Firma ist inzwischen in die der Actiengesellschaft für Fabrikation von Eismaschinen übergegangen. Nach den neuesten Preiscouranten fertigen beide Geschäfte grössere Apparate in fünf Dimensionen an, von 25 bis 500 Kg Eis die Stunde, zu dem Preis von 4800 bis 30 000 Rmk.; die Nordhauser Fabrik ausserdem noch einen kleinen Apparat für 7·5 Kg Eis die Stunde zu 2250 Rmk. Nach ihren Angaben werden mit 1 Kg Kohle je nach der Grösse der Maschine 6 bis 16 Kg Eis hergestellt. Der Verfasser führte in seiner Abhandlung eine Rechnung aus, welche diese Angaben als richtig erscheinen lässt. (Bei dem oben beschriebenen Versuch mit dem Handapparate lieferte 1 Kg Kohle $3^1/_2$ Kg Eis.) Vaass & Littmann geben Berechnungen der Anschaffungskosten der verschiedenen Maschinen und der Kosten für das erzeugte Eis; hiernach schwankt der Preis desselben je nach Grösse der Maschine von $^1/_2$ bis 10 Centner stündlicher Productionskraft zwischen 1 Rmk. 15 Pf. und 30 Pf. pr. Centner (Verzinsung, Amortisation und Verluste einbegriffen) bei neunmonatlicher Arbeit. Die Nordhauser Actiengesellschaft macht eine Berechnung für eine Maschine für 250 Kg, wonach bei 300tägiger Tag- und Nachtarbeit der Centner Eis 36 Pfennige kostet. — Bis Ende des Jahres 1873 hatte letztere Fabrik 60 Maschinen angefertigt, davon 29 für Deutschland. Vaass & Littmann hatten 42 Maschinen vollendet, davon 20 für Deutschland (einschliesslich zweier für Wien).

In London 1862 und in Paris 1867 waren die Carré'schen Maschinen von Mignon & Rouart in Paris ausgestellt worden; auf der Wiener Weltausstellung waren die beiden deutschen Firmen mit ihren Apparaten erschienen.

Die Carré'sche Maschine stellt ohne Zweifel einen sehr vollkommenen, handlichen und wirksamen Apparat dar, um Eis überall und in jedem Umfang zu gewinnen. Dieselbe kann in manchen Fällen sogar die Concurrenz mit der Natur aufnehmen, besonders in grossen Städten, wo die Nachfrage sehr stark ist und der Luxus eine bedeutendere Rolle spielt. Das Kunsteis ist in häufigen Fällen appetitlicher, wie das Natureis, das nur zu oft Schmutz enthält und einen sumpfigen Geschmack selbst bei scheinbar völliger Reinheit besitzt, sich deshalb für unmittelbaren Genuss weniger eignet. — Von uns bekannt gewordenen Eisfabriken für den Verkauf nennen wir die von A. Pokorny in Wien. Demselben wurde 1869 von Kropff eine Maschine von 5 Centner stündlicher Productionskraft geliefert. Nach dem Verfasser freundlichst gemachten Mittheilungen ist der Besitzer durchaus zufrieden mit den Leistungen der Maschine. Dieselbe liefert 10 Kg Eis für 1 Kg Kohle. Die Kosten des Eises belaufen sich auf 35 kr. österr. pr. Centner, wäh-

rend der Preis des verkauften Eises zwischen 70 kr. und 3 fl. 20 kr. schwankt. Auf 50 Ctr. Eis findet ein Ammoniakverlust von 2 Kg statt. Die Maschine hat sich seit vier Jahren ganz gut gehalten, nur die Dichtungen liessen zu wünschen übrig. — Auch in verschiedenen deutschen Brauereien sind Eismaschinen bereits aufgestellt worden; die deutschen Fabrikanten beziehen sich in ihren Prospecten auf dieselben; Mignon & Rouart[1]) sollen 1869 eine Maschine zu 20000 fl. an die Actienbrauerei Zweibrücken geliefert haben.

Die Carré'sche Maschine ist von Anfang an ein sehr sorgfältig gearbeiteter Organismus gewesen, für welchen principielle Vervollkommnungen kaum noch ausgedacht werden konnten; über die Schwierigkeit des Constructionsmaterials kam man bald hinaus, indem man alle Theile aus verzinktem Schmiedeeisen herstellte, mit völligem Ausschluss des Kupfers und seiner Legirungen, die äusserst rasch vom Ammoniak zerstört werden. Eine Verbesserung der Maschine liess sich gleichwohl 1870 Reece in England patentiren, welche zum Zweck hat, das Mitverdampfen des Wassers im Kessel zu verhindern. Reece giebt an, dass die in den Eisbildner gelangende Flüssigkeit aus 25 p.C. Wasser und 75 p.C. Ammoniak bestehe; bei seiner Anordnung, die im Wesentlichen der in den Brennereien üblichen Dephlegmation und Rectification entspricht, will er das Ammoniak praktisch wasserfrei verdichten[2]). Auch will Reece die Spannkraft des verdunstenden Ammoniaks zum Betrieb einer Maschine anwenden, welche die Pumpen etc. treibt.

Im September 1867 liess Toselli von Paris (durch Clark) ein englisches Patent auf eine Ammoniak-Eismaschine nehmen, welche nach dem Princip des tragbaren Carré'schen Apparates eingerichtet war. Sie bestand aus zwei durch ein Rohr axial verbundenen Cylindern, die durch eine Kurbel dauernd gedreht wurden; der in dem einen Cylinder befindliche Salmiakgeist gab durch Erhitzen sein Ammoniak in den anderen Cylinder, das zurückbleibende Wasser nahm später den Dampf wieder auf; der Apparat blieb dauernd hermetisch verschlossen. Es war eine Anordnung sowohl für eine kleine tragbare Form zum häuslichen Gebrauch wie für technischen Betrieb angegeben. Man hat jedoch über die Leistung einer ausgeführten Maschine nichts weiter gehört.

Ammoniakmaschine mit Luftpumpe. Im Jahre 1869 haben Mort & Nicolle von Sydney eine Ammoniakmaschine patentirt erhalten[3]), welche durchaus verschieden von der Carré'schen eingerichtet ist und sich als eine Combination von dieser mit der Aethermaschine

---

[1]) Dingl. pol. J. CXCIII, 432. [2]) Reece, Dingl. pol. J. 1870, 40, mit Zeichnung. [3]) Mort u. Nicolle, Mech. Mag. 1870, 189; Dingl. pol. J. CXCVII, 311.

ansehen lässt. Mort & Nicolle arbeiten nämlich in ihrer Maschine mit einer Luftpumpe, unterstützen dieselbe in ihrer Wirkung jedoch zugleich durch die Absorption. Als Kälte erzeugendes Mittel wird nicht verflüssigtes Ammoniak angewendet, sondern wässriges Ammoniak, ein concentrirter Salmiakgeist. Das Ammoniak bleibt in dem Wasser nur bei dem Druck gelöst, unter welchem dasselbe gesättigt wurde, es entweicht in dem Verhältnisse als der Druck vermindert wird; dabei muss sich nun die Flüssigkeit abkühlen, genau in demselben Grade, wie bei der Verdunstung des flüssigen reinen Ammoniaks. Diese Druckverminderung bewirken Mort & Nicolle durch die Luftpumpe. Das entzogene Ammoniak wird beim Rückgang des Kolbens verdichtet und mit einer entsprechenden Menge der dem Verdunstungsbehälter gleichfalls entzogenen verdünnten Flüssigkeit zusammen durch einen Kühler gedrückt, wobei wiederum Absorption stattfindet. Es wird bei dieser Anordnung weniger Arbeitskraft erfordert als bei der rein mechanischen Verdichtung. Es ist zu erwarten, dass diese Ammoniakmaschine eine grössere Nutzleistung geben wird, als die Aethermaschine, die der Carré'schen Maschine kann sie jedoch nicht erreichen. Nähere Angaben als die kurze Beschreibung liegen bis jetzt nicht vor. Die Maschine arbeitet bei niederem Druck wie die Aethermaschine und muss wie diese vor dem Eindringen der Luft sorgsamst geschützt werden; eine Explosionsgefahr ist von der Maschine selbst entfernt und auf den Kessel des Motors übertragen.

Ende des Jahres 1870 haben sich übrigens Mort & Nicolle eine neue Ammoniakmaschine patentiren lassen, von der uns bis jetzt nur die englische Patentbeschreibung vorliegt. Dieselbe wird als Niederdruck-Eismaschine bezeichnet und kommt im Princip ziemlich auf die Carré'sche Maschine hinaus; die Luftpumpe ist weggelassen. Sie unterscheidet sich von letzterer Maschine darin, dass nicht flüssiges wasserfreies Ammoniak erzeugt wird und verdunstet, sondern eine stark concentrirte wässrige Lösung, welche natürlich eines viel geringeren Kesseldruckes (stärkster Druck des verdampfenden Ammoniaks etwa 2 Atmosphären, bei Wasserdampfheizung von 107° C.) bedarf, aber auch bei der Verdunstung eine weniger starke Temperaturerniedrigung bewirkt. Die Anordnung ist derart getroffen, dass die in den Eisbildner oben einströmende Ammoniakflüssigkeit über horizontal liegende Einstülpungen langsam niederfliessend allmälig ihr Ammoniak verliert und unten nur noch mässig concentrirt anlangend, mittelst einer Pumpe ausgezogen wird und in einem besonderen Gefäss das aus dem Kessel durch die Hitze vertriebene Ammoniak absorbirt, worauf die so wieder stark concentrirte Lösung in den Eisbildner zurückgepumpt wird. Die aus dem Kessel unten abziehende fast rein wässerige Flüssigkeit dient wie bei Carré zur Absorption des im Eisbildner verdunstenden Ammoniaks und wird durch eine zweite Pumpe in den Kessel zurückgeschafft. Als eigen-

thümlich ist noch hervorzuheben, dass das im Kessel verdampfte Ammoniak zuerst in einen Cylinder mit Kolben tretend die Triebkraft zur Bewegung der Pumpen liefern soll, worauf nunmehr die Absorption stattfindet.

Luftpumpen - Schwefelsäuremaschine von Edm. Carré in Moislains. Wir haben noch einer eigenthümlichen von dem Bruder des früher genannten F. Carré erfundenen, gleichfalls in die Kategorie der Absorptionsapparate gehörenden Eismaschine Erwähnung zu thun, die bis jetzt nur gewissermaassen als Modell für den Hand- oder Hausgebrauch ausgeführt worden ist und zuerst auf der Pariser Ausstellung 1867 bekannt wurde; in Wien producirte sich dieselbe gleichfalls. Im Princip beruht dieselbe auf der Abkühlung und dem Gefrieren des Wassers durch eigene Verdunstung im luftleeren Raum, dem bekannten Leslie'schen Versuch. Edm. Carré hat seinen Apparat in der folgenden Weise angeordnet. Ein cylindrisches aus Blei mit einem Zusatz von 5 p.C. Antimon bestehendes Gefäss ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, die durch einen Rührer von aussen in Bewegung gehalten werden kann. Mit dem oberen leeren Raum des Gefässes ist einerseits eine Luftpumpe verbunden, andererseits eine aufsteigende Röhre, welche einen Hahn enthält und ein wenig umgebogen ist, so dass sich in das Ende eine mit Wasser gefüllte Flasche stecken lässt, als Dichtung dient ein Gummiring. Alle Verschlüsse sind sorgfältig hergestellt, um der äusseren Luft jeden Zutritt zu versperren. Kommt die Luftpumpe in Thätigkeit, so zieht sie die gesammte Luft aus dem verbundenen Apparat; das Wasser verdunstet und wird von der Schwefelsäure absorbirt. Nach einiger Zeit bildet sich eine Eiskruste, die immer mehr anwächst, bis zuletzt der Inhalt der zur Hälfte gefüllten Flasche ganz gefroren ist. In 45 Minuten vermochte der Verfasser 340 g Eis zu bilden, wobei 60 g Wasser verdunsteten. Die Zeit für eine Operation nimmt zu, wenn die Schwefelsäure heiss und verdünnter wird. Mittelst $1\frac{1}{2}$ l concentrirter Schwefelsäure kann man 12 Flaschen Eis zu 340 g herstellen, die Zeit bei der letzten Flasche dauert zwei Stunden und werden 75 g Wasser absorbirt. Die Schwefelsäure hat dann im Ganzen $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser aufgenommen und besitzt 1·6 Vol.-Gew. Die Kosten für eine Flasche Eis betragen etwa 10 Pfennige, wenn man von weiterer Verwendung der Schwefelsäure absieht. Der Apparat hat in dieser Form ausschliesslich den Zweck, die sogenannte *Carafe frappée* herzustellen, d. h. das Trinkwasser durch Eis zu kühlen. Für den Hausgebrauch hält der Verfasser die Maschine nicht empfehlenswerth, da die geringste Menge eintretender Luft dieselbe ausser Thätigkeit setzt und ein genügender Verschluss sich nur schwierig auffinden lässt; auch ist die concentrirte Schwefelsäure im Hause misslich zu verwenden [1]). Neuerdings

---

[1]) Bad. Gewerbz. 1868, 153; vergl. auch Compt. rend. LXIV, 897; und Dingl. pol. J. CV, 77 und 417.

werden solche Maschinen von Eigel & Lesemeister in Köln angefertigt. Die Nutzleistung einer Maschine der beschriebenen Art darf, unter der Voraussetzung, dass die verwendete Schwefelsäure durch Concentrirung immer wieder von Neuem verwendbar gemacht wird, als eine sehr hohe aufgefasst werden. Aus einer allerdings nur approximativen Berechnung scheint hervorzugehen, dass auf je 1 Kg Kohlenverbrauch zur Concentrirung der Säure 17 Kg Eis hergestellt worden können. Würde bei continuirlichem Gang der Apparate die ablaufende concentrirte Säure ihre Wärme mit der frisch zuzuführenden verdünnten vollständig austauschen, so könnte der Effect noch um ein Drittel gesteigert werden. Diese Leistung übertrifft die der Ammoniakmaschine ganz erheblich. Die Fabrikation des Eises auf diesem Wege würde somit gewiss Vortheile besitzen, wenn man dem Apparat eine andere Disposition geben könnte, denn in seiner gegenwärtigen Form ist er für Stückeis ungeeignet. Vielleicht liesse sich statt reinen Wassers eine Salzlösung zur Verdunstung bringen, diese würde sich weit unter Null abkühlen und man könnte dann in diese wie bei den anderen Maschinen Gefässe mit Wasser einsenken und das letztere dann indirect zum Gefrieren bringen. Die Luftpumpe brauchte überhaupt nur einmal in Thätigkeit gesetzt zu werden, um den ganzen inneren Raum von Luft zu entleeren, ein Oeffnen wäre nicht nöthig, da die Schwefelsäure durch Pumpen zu- und abgeführt werden kann.

III. Kälte durch Expansion.

Wird ein Gas zusammengedrückt, so setzt sich die aufgewendete mechanische Arbeit in dessen Masse in Wärme um und erhöht die Temperatur. Werden gleiche Volume verschiedener Gase von gleichem Anfangsdruck um einen gleichen Raumtheil comprimirt, so erhöht das Gas von geringer Volumwärme seine Temperatur mehr als das von grosser Volumwärme und zwar in potenzirter Weise, da erstens seine Theile bei gleicher Wärmeaufnahme schon eine höhere Temperatur annehmen und da zweitens das wärmere Gas grössere Spannung besitzt, der Zusammendrückung somit grösseren Widerstand entgegensetzt, weshalb mehr Wärme entwickelt wird. Von gleicher Anfangstemperatur und Pressung ausgehend um gleichen Raumtheil comprimirt, erlangen verschiedene Gase nicht nur ungleiche Temperatur, sondern auch ungleichen Druck. In welcher Weise die atmosphärische Luft von mittlerem Druck ihre Temperatur steigert, wenn sie bei einer Anfangstemperatur von 20° C. comprimirt wird, ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Druck in Atmosphären:	1	2	3	4
Temperatur:	20	85	130	163.

Lässt man ein comprimirtes heisses Gas sich wieder ausdehnen und zwar unter stets vollem Druck, so setzt sich die Wärme in äussere Arbeit um, es findet Abkühlung in demselben Maasse statt wie bei der Zusam-

mendrückung Temperatursteigerung. Wird ein comprimirtes heisses Gas abgekühlt und dann erst expandirt, so erniedrigt sich seine Temperatur unter die anfängliche und es können sehr tiefe Kältegrade erreicht werden. Beispielsweise giebt die Luft von 2, 3, 4 Atmosphären, auf 30° C. abgekühlt, bei der Ausdehnung auf 1 Atmosphäre die Temperaturen 25, 53, 70° C. unter Null. Es wird vorausgesetzt, dass die Luft wie der Dampf in einer Maschine nach aussen arbeitet; strömt sie in einen leeren Raum, so erleidet die Temperatur der ganzen Masse keine Veränderung, indem die bei der anfänglichen Expansion verloren gehende Wärme durch den Anprall der Theile an die Gefässwandung wieder erzeugt wird; schiebt die Luft einen geringeren Druck zurück als ihrer eigenen Spannung entspricht, wenn sie z. B. in einem Gefäss stark verdichtet in die äussere Atmosphäre ausströmt, so ist ihre Abkühlung minder stark als oben angegeben. Auf diesen Grundsätzen beruht die Anwendung der Luft zur Kälteerzeugung und Eisbereitung.

Principiell mit genauer Berücksichtigung der von der Luft durchlaufenen einzelnen Stadien wäre eine Lufteismaschine folgendermaassen einzurichten. In einem besondern Cylinder findet Verdichtung der Luft statt bis zu einem gewissen Druck, dann wird dieselbe unter dem erlangten Druck in den Kühlapparat gepresst; indem sie hier ihren Wärmeüberschuss abgiebt, vermindert sie zugleich immer unter demselben Druck ihr Volum, im Verhältniss von $\frac{273 + t}{273 + T}$. Nunmehr gelangt sie in einen zweiten Cylinder, in welchem die Expansion stattfindet; die Vorgänge folgen hier in umgekehrter Ordnung wie im Compressionscylinder, die Wirkung entspricht genau derjenigen einer Expansionsdampfmaschine. Hier wird also die Luft sehr kalt und beim Rückgang des Kolbens wird sie in den Gefrierer gedrückt, in welchem die Eisbüchsen stehen. Nachdem sie diesen Apparat durchströmt, gelangt sie von Neuem in den Compressionscylinder, um denselben Kreislauf zu wiederholen. Hier entspricht der Expansionscylinder dem Verdunstungsbehälter bei den anderen Maschinen; als Unterschied ist noch hervorzuheben, dass nur eine kleine Menge Luft im Kreislauf sich befindet, während bei den anderen Systemen ein grosser Vorrath des die Kälte vermittelnden Stoffes in der Form von Flüssigkeit vorhanden ist. — Man sieht sofort, dass der Verlauf der Umwandlungen genau der gleiche, nur in umgekehrter Reihenfolge ist, wie bei einer calorischen Maschine, und es lässt sich daher auch die Berechnung der Leistung beider mit Hilfe derselben Formeln durchführen. Der Verfasser hat eine solche Berechnung [1]) ausgeführt; es ergiebt sich daraus, dass wenn die Luft bei einer Anfangstemperatur von 20° C. auf 3 Atmosphären comprimirt und dann auf 30° C. abgekühlt wird, mit 1 Kg Kohlen 5 Kg Eis,

[1]) Bad. Gewerbez. 1869, Beil. Nro.

wenn auf 2 Atmosphären, 6 Kg Eis als theoretische Leistung erhalten wird. Ueberhaupt steht die Leistung im umgekehrten Verhältniss der Verdichtung der Luft resp. der durch dieselbe bewirkten Temperaturdifferenz. Andererseits müssen aber auch die Dimensionen der Cylinder resp. die räumlichen Verhältnisse der Maschine für eine bestimmte Leistung um so grösser werden, je geringer die Verdichtung ist, welche angewendet werden soll; wie sich übrigens sofort bei genauer Betrachtung der Vorgänge ergiebt. Die effective Leistung in der ausgeführten Maschine dürfte vielleicht nur der Hälfte der theoretischen gleich zu setzen sein [1]). Es ergiebt sich daraus, dass die Luftmaschine der Ammoniakmaschine in ihrer Wirkung weit nachsteht. Die Gründe sind die ähnlichen, wie sie bereits bei dem Vergleich der letzteren mit der Aethermaschine hervorgehoben wurden. Uebrigens lässt sich der Nutzeffect der Luftmaschine erheblich steigern, wenn man, worauf wir später nochmals zurückkommen werden, die Luft während der Comprimirung sofort abkühlt, so dass sie sich nicht erhitzen kann; in diesem Fall wird der Aufwand für das Zusammenpressen sehr vermindert. — Als Vorzug der Luftmaschine vor den anderen Systemen ist geltend zu machen, dass keine riechenden oder brennbaren Substanzen zur Verwendung kommen und dass keine ökonomischen Verluste an theurem Material eintreten können.

In der Literatur wird einer Luftmaschine zum ersten Male im Jahre 1863 Erwähnung gethan [2]). Dieselbe wurde im April 1862 in England an A. C. Kirk, Bathgate, patentirt. Sie besteht aus zwei stehenden Cylindern, von denen jeder untere Theil des einen mit dem oberen Theil des anderen durch einen Canal und ein sich darin nach oben öffnendes Ventil verbunden ist. Die Kolben haben Ventile, die sich nach unten öffnen. Die unteren Cylinderdeckel werden durch zuströmendes Wasser kühl gehalten, die oberen geben an Salzwasser Kälte ab. Nach der etwas unklaren Beschreibung erfolgt die Wirkung in der Weise, dass der Kolben des Cylinders *a* beim Niedergang Luft unter sich comprimirt und über sich expandirt; die comprimirte Luft wird in den oberen Theil des Cylinders *b* gedrückt. Beim Aufgang

---

[1]) Bei der geringen Volumwärme der Luft müssen verhältnissmässig grosse Mengen derselben verwendet werden, weshalb die Cylinder und die Reibungswiderstände sehr gross ausfallen. [2]) Pract. Mech. J. 1863, 113; in Dingl. pol. J. CLXX, 241; Wagn. Jahresber. 1863, 568. Uebrigens wurde in England bereits 1852 ein Patent an Nesmond von Bellac (Frankreich) auf eine Luft-Eismaschine ertheilt. Dieselbe comprimirte Luft mittelst einer Handluftpumpe in einem in kaltem Kühlwasser stehenden kesselartigen Gefäss auf 20 Atmosphären. Nach der Abkühlung strömte die Luft von hier in ein zweites Gefäss, worin sich die zu kühlenden Substanzen oder das zu gefrierende Wasser befand und von da in die Luft. Ein Mann sollte in 8 Minuten die Luft in das Compressionsgefäss drücken und per Stunde 6 bis 10 Pfund Eis gewinnen können. Der Apparat wirkt hiernach nur periodisch und auch unökonomisch, wie die ganze Anordnung für bequeme Bedienung viel zu wünschen übrig liess.

des Kolbens *a* geht die expandirte Luft durch das Kolbenventil aus dem oberen in den unteren Cylindertheil; beim jetzt folgenden Niedergang wird diese Luft comprimirt, während der Kolben über sich zuerst verdichtete Luft aus dem unteren Cylindertheil *b* aufnimmt, die dann nach Entleerung des letzteren zu expandiren und sich abzukühlen beginnt. Im Cylinder *b* folgen sich die Vorgänge in ähnlicher Weise. Es wird somit immer dieselbe Menge Luft verwendet, die in einem Kreislauf aus dem einen in den anderen Cylinder geht. Es wird angegeben, dass eine Pferdestärke in 24 Stunden 106 Kg Eis gebe; bei der Aethermaschine habe man 110·5 Kg erhalten. Dies würde einer Leistung von 2 Kg Eis auf 1 Kg Kohle entsprechen. In der Paraffinfabrik von Young in Bathgate befand sich damals eine Maschine, welche in 24 Stunden 2 Tonnen (2032 Kg) Eis lieferte. Die Nutzleistung ist etwas gering, die Kühlflächen an den Cylindern sind ohne Zweifel nicht hinreichend gross, um Wärme und Kälte rasch und vollständig aufzunehmen; es liesse sich überhaupt noch eine Reihe anderer theoretischer Bedenken gegen die im Uebrigen constructiv einfache Anordnung geltend machen. Im Jahre 1864 hört man nochmals von dieser Maschine, es wird angegeben, dass sie in der Paraffinfabrik von Young arbeite und mit einem Aufwand von 1 Tonne Kohle (zu 4 Shilling) 1 Tonne Eis fertige; auch hier wird hervorgehoben, dass der Effect dem der Aethermaschine gleichkomme [1]). Dies würde nun noch eine viel geringere Leistung sein.

Im Jahre 1869 ist die Zeichnung und Beschreibung einer von Fr. Windhausen [2]) in Braunschweig construirten Eismaschine bekannt geworden. Diese besitzt nur einen Cylinder mit einem Kolben von dem Durchmesser der Hubhöhe. Auf der einen Seite des Kolbens findet Compression, auf der anderen Expansion statt. Die comprimirte Luft wird durch einen Kühler mit grosser Oberfläche geleitet, der zugleich als Reservoir der verdichteten Luft dient. Während auf der einen Seite des Kolbens die Luft comprimirt wird, findet auf der anderen Seite Expansion statt. Beim Rückgang des Kolbens wird die kalte Luft in den Eiskasten getrieben und aus demselben zugleich auf der anderen Kolbenseite die ihrer Kälte beraubte Luft angesogen. Diejenige Hälfte des langen Cylinders, in welcher die Compression stattfindet, ist von Kühlwasser umgeben, die andere Hälfte mit einem schlechten Wärmeleiter belegt. Durch den breiten Kolben wird bewirkt, dass ein Temperaturausgleich innerhalb des Cylinders selbst nicht eintreten kann. Hier bedarf es einer besonderen äusseren Steuerung für die Zulassung und Absperrung der in die Expansionsabtheilung eintretenden Luft. Soll die Luft nicht für Eisbereitung, sondern zum Kühlen von Räumen verwendet werden, so wird die expandirte kalte Luft unmittelbar in dieselben geblasen und äussere frische

1) Mech. Mag. 1864, 245. Dingl. pol. J. CLXXIV, 399. 2) Windhausen, Mech. Mag. 1869, 387. Dingl. pol. J. CXCV, 115; Wagn. Jahresber. 1870, 542.

Luft in die Compressionsabtheilung vom Kolben angesogen. Ueber die Nutzleistung der Maschine ist nichts bekannt geworden.

Im Sommer 1871 sah der Verfasser in Berlin eine von Windhausen neu ausgeführte und versuchsweise aufgestellte (für New-Orleans bestimmte) mächtige Luftmaschine anderer Construction, mit besonderem Compressions- und Expansionscylinder, genau nach dem Schema, welches wir als das principiell richtigste unserer anfänglichen Untersuchung zu Grunde gelegt haben; dieselbe lieferte Luft von — 40° C., welche mit reichlichen Schneeflocken erfüllt war. Da der Compressionscylinder stets frische Luft schöpfte, so fand in dem Kühler eine Ausscheidung von hygroskopischem Wasser statt, welches in dem verkleinerten Raum nicht mehr vollkommen dampfförmig bleiben konnte. Die Luft zog, mit Wasser gesättigt, daher in den Expansionscylinder und bei der durch die Ausdehnung bewirkten Kälte musste nothwendig der grössere Theil des noch vorhandenen Dampfes als Schnee ausgeschieden werden. Dieser Umstand wirkt sehr störend auf den Gang der Maschine, da die Kolbenreibung sich durch den Schnee beträchtlich vermehrt und sich die Abzugscanäle durch denselben leicht verstopfen; auch wirkt die frei werdende latente Wärme der Temperaturerniedrigung etwas entgegen, wenn schon die Summe der negativen Wärmeeinheiten dadurch nicht vermindert werden kann. Als Kolbenschmiere wird sehr zweckmässig Glycerin verwendet. Ueber Messversuche mit dieser Maschine zur Constatirung ihres Wirkungsgrades konnte Verfasser nichts in Erfahrung bringen. — Seit Anfang des Jahres 1873 fertigen Nehrlich & Co. in Frankfurt a. M. die Windhausen'sche Maschine mit zwei Cylindern in einer einzigen bedeutenden Grösse an, wohl mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Bierbrauerei. Dieselbe bedarf einer Dampfmaschine von 40 Pferden und producirt garantiemässig per Stunde 2500 cbm Luft von einer Temperatur von 30 bis 50 ° C. unter Null. Nimmt man an, dass sich diese Temperatur auf Anfangstemperaturen zwischen + 30° und + 10° C. bezögen, so betrüge die Gesammttemperaturerniedrigung der Luft 60° C., woraus sich die Menge der producirten negativen Wärmeeinheiten 50 000 berechnet, entsprechend einem Quantum von höchstens 400 Kg Eis. (Im Falle die Production des letzteren ins Auge gefasst würde, wäre dasselbe Luftquantum im Kreislauf zu verwenden.) Eine 40pferdige Dampfmaschine consumirt per Stunde 80 Kg Kohlen, somit würde 1 Kg Kohlen 5 Kg Eis liefern, was als ungemein günstig anzusehen wäre. — Eine derartige Luftmaschine einschliesslich Motor kostete im Jahre 1873: 66 000 Rmk.

L. Mignot[1]) in Paris construirte 1870 gleichfalls eine Luft-

---

[1]) L. Mignot, Mech. Mag. Dec. 1870, 404. Dingl. pol. J. CXCIX, 362; Wagn. Jahresber. 1871, 696.

maschine mit besonderem Compressions- und Expansionscylinder. Dieselbe unterscheidet sich von der Windhausen'schen Maschine darin, dass sie mittelst einer kleinen Pumpe Wasser in den Compressionscylinder einspritzt, und dass die Luft im Kühler (Condensator) über offenes Wasser streicht. Diese Anordnung ist ohne Zweifel vortheilhaft. Die Arbeit zum Comprimiren wird sehr vermindert, wenn die Temperatur der Luft niedrig gehalten wird. Das Wasser kann an sich in der Luft nicht schädlich wirken, da die comprimirte gekühlte Luft ja ohnedies mit Wasser gesättigt ist. Es lässt sich sonach erwarten, dass die Zusammendrückung der Luft mit geringerem Aufwand und ihre vollständige Abkühlung mit einem kleineren Condensator gelingt. Weiteres über diese Maschine hat man bis jetzt nicht vernommen. Die neueren Windhausen'schen Maschinen sind übrigens auch mit Einspritzung versehen.

Die Luftmaschinen scheinen nach den seitherigen Erfahrungen sich mehr für die unmittelbare Verwendung der kalten Luft, als für Concentrirung und Aufspeicherung von Kälte in der Form von Eis zu eignen; hierin stehen sie an Leistungsfähigkeit den Ammoniakmaschinen zu sehr nach. Namentlich dürften sie den Bierbrauereien zur Abkühlung der Keller nützliche Dienste leisten. Motoren finden sich in den grösseren derartigen Etablissements immer vor, und lassen sich die Luftpumpen leicht damit in Verbindung bringen. Das Einblasen kalter Luft in die Keller bringt ausserdem noch den besonderen Nutzen, dass die Keller durch die während der Comprimirung und Ausdehnung ihrer Feuchtigkeit grossentheils beraubte Luft sehr trocken gehalten werden und keinen Schimmel ansetzen können. Die Kühlung mit Eis hält die Keller immer mit Feuchtigkeit gesättigt und die Luft stagnirend. Die ganze Arbeit kann in den Brauereien auch mit einem verhältnissmässig geringen Aufwand ausgeführt werden, da man daselbst viel Wärme, namentlich heisses Wasser bedarf, und sowohl der abgehende Dampf wie das durch Kühlung der comprimirten Luft erhaltene warme Wasser nützlich verwendet werden kann. Eine von Nehrlich & Co. in die Hildebrand'sche Brauerei in Pfungstadt bei Darmstadt gelieferte Luftmaschine hat seit einem Jahre sehr befriedigende Resultate gegeben. — Weiterhin scheint für Ventilationszwecke, um mit der Kühlung zugleich Lufterneuerung zu verbinden, z B. in Spitälern, in Versammlungsräumen, auf Dampfschiffen, das Princip der Luftmaschine besonders geeignet; natürlich würde man sich hier mit geringer Expansion und geringem Kältegrad begnügen, und würden demgemäss die Betriebskosten verhältnissmässig gering erscheinen. Wir dürfen der weiteren Entwickelung dieses Gegenstandes mit Spannung entgegensehen.

Wir haben noch einer grösseren theoretischen Untersuchung Er-

wähnung zu thun, die Linde[1]) über „die Wärmeentziehung bei niedrigen Temperaturen durch mechanische Mittel" veröffentlicht hat. Das Hauptergebniss, zu welchem derselbe rechnungsmässig gelangt ist (das übrigens die aufmerksame physikalische Betrachtung der Umwandlungen schon lehrt), besteht darin, dass für eine ökonomische Leistung der Eismaschine die Temperatur des vermittelnden Körpers während der Expansion nicht niedriger und während der Compression nicht höher als absolut nothwendig gehalten werden dürfe. Diese Bedingung ist seither von den Technikern vielfach nicht erkannt und gewürdigt worden. Während häufig zur Darlegung der Vortrefflichkeit einer Eismaschine gerühmt wird, sie arbeite mit so und so niedrigen Temperaturen, sollte gerade das Umgekehrte geschehen, es müsste nachgewiesen werden, dass sie Eis erzeuge, ohne dass der Process sehr weit unter den Gefrierpunkt des Wassers greife. Denn jene Anpreisung ist nichts Anderes als der sichere Nachweis dafür, dass die Maschine viel unnöthige Arbeit consumirt. Allerdings können dadurch ihre Dimensionen kleiner und die Anschaffungskosten geringer ausfallen, allein dieser Vortheil wird im Allgemeinen gegen den Nachtheil vermehrter Betriebskosten verschwinden. Linde weist durch die Rechnung nach, dass bei einer theoretisch vollkommenen Maschine, die Eis von — 3° aus Wasser von + 10° C. fertigt, 1 Kg Kohlen zur Erzeugung von 100 Kg Eis genügen müsse. — Linde knüpft an seine theoretische Untersuchung noch eine Kritik der bis jetzt ausgeführten Eismaschinen. Alle Constructeure solcher Maschinen sollten sich mit den hier entwickelten Grundsätzen genau vertraut machen, die sie von dem Beschreiten falscher Bahnen zurückhalten würden.

Theoretische Speculationen über Luftmaschinen hat auch 1873 J. Armengaud[2]) der französischen Akademie vorgelegt; dieselben enthalten keine wesentlich neuen Gesichtspunkte. Armengaud betont namentlich die Wichtigkeit, die Luft während der Compression durch Wasser zu kühlen. Die Schwierigkeit dieses durch im Augenblick der Compression eingespritztes Wasser zu besorgen, überwand er dadurch, dass er in die eingesogene Luftmasse mittelst des Giffard'schen Injectors Wasser einführte (wahrscheinlich als Staubregen). Nach seinen Erfahrungen ist es am vortheilhaftesten, mit einem Expansionsgrad = 2 zu arbeiten, und in diesem Falle ist die Arbeit für die erzeugte Kälte nur halb so gross, wenn die Abkühlung während der Comprimirung, als wenn sie nach der Comprimirung vor sich geht.

Beschaffenheit des künstlichen Eises. Das bei einer sehr niedrigen Temperatur rasch gefertigte Eis ist ganz undurchsichtig

[1]) Linde, Bayer. Industr.- u. Gewerbebl. Juli, Nov. u. Dec. 1870.
[2]) Armengaud, Compt. rend. LXXVI, 626; Dingl. pol. J. CCVIII, 174.

milchig weiss. Aus diesem gegenüber dem glasartig durchsichtigen Natureis so verschiedenen Aussehen hat man die sonderbarsten Schlüsse gezogen über dessen Verhalten; bald sollte es grössere, bald geringere Dauer besitzen, bald mehr, bald weniger kühlen wie das Natureis. Die Wahrheit ist, dass sich das Kunsteis von dem Natureis in keiner Hinsicht unterscheidet, als durch sein Aussehen. Kommt dasselbe frisch aus der Maschine, so ist es allerdings kälter wie ein Stück Eis aus dem Eiskeller, und schmilzt aus diesem Grunde etwas langsamer an der Luft. Gleich grosse Stücke Natureis und Maschineneis von gleich niedriger Temperatur schmelzen aber unter ähnlichen äusseren Bedingungen gleich langsam oder rasch, und bewirken gleiche Abkühlung.

Noch einige seltsame Vorschläge der Temperaturerniedrigung müssen schliesslich erwähnt werden. J. B. Toselli in Paris lässt ein spiralförmig gewundenes Rohr in einem Gefäss mit Wasser rotiren, aus dem es zugleich jedesmal eine gewisse Menge schöpft und in ein daneben befindliches Gefäss überträgt, von wo es in einem Schlangenrohr in das erste Gefäss wieder zurückläuft. Bei der Drehung benetzt sich die Spirale an der ganzen Oberfläche; ein Ventilator bläst Luft auf dieselbe, verdunstet das anhängende Wasser und erniedrigt dadurch die Temperatur des Rohrs und des darin befindlichen Wassers. Je nach der Witterung soll eine Abkühlung von 2·7° bis 18·3° C. erfolgen. In dem zweiten Gefäss, welches von dem kalten Wasser in einem Schlangenrohr durchlaufen wird, befindet sich die zu kühlende Flüssigkeit, z. B. Bierwürze, künstliches Mineralwasser [1]). Der Erfolg hierbei kann nur ein geringer sein, da er ganz von der Temperatur und dem nie fehlenden Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängt. Die Nasskälte eines am Versuchsorte aufgestellten Psychrometers bestimmt denselben mit ziemlicher Genauigkeit im Voraus.

Ballo [2]) in Pest will Kälte dadurch erzeugen, dass er Luft mittelst Babo's Mostpeitsche (d. h. sehr fein vertheilt) durch Schwefelkohlenstoff treibt. Nur bietet ihm vorerst die Condensation resp. Wiedergewinnung der Substanz Schwierigkeit. Daran muss nun in Wirklichkeit das ganze Project auch scheitern. Eine Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffs auf anderem Wege, als durch Verdichtung und Abkühlung der damit gesättigten Luft, in Ermangelung geeigneter Lösungsmittel, ist unmöglich, und würde dies besondere Schwierigkeiten machen und grosse Arbeitskraft erfordern; man gelangte dann auf das Princip der Luftmaschine. Das Problem in dieser Richtung ist praktisch ganz unlösbar.

---

1) Toselli, Mech. Mag. 1872, 433; Dingl. pol. J. CCV, 28. 2) Ballo, Dingl. pol. J. CCXI, 345.

Aufbewahrung des Eises.

Zur Vervollständigung unseres Berichtes über die Principien der künstlichen Kälteerzeugung und die bis jetzt ausgeführten Apparate erübrigt es noch einige Worte anzuschliessen über die Vorkehrungen, die Kälte in der concentrirten Form des Eises zu conserviren. Es ist dies eine Frage von allergrösster praktischer Bedeutung. Die Eismaschinen, so sehr sie eventuell noch vervollkommnet werden mögen, um ihren Nutzeffect zu erhöhen, werden in den nördlichen Theilen unseres gemässigten Klimas, die sich in der Regel eines mässig kalten Winters mit Frost erfreuen, voraussichtlich doch nie eine hinreichende Verbreitung erlangen können, um den Verbrauch auch nur annähernd zu decken; sie werden immer nur als sehr schätzenswerthe Ersatzmittel dienen, um sich von den Launen der Jahreszeit ganz unabhängig zu machen. Selbst in südlichen Gegenden, wo die Eismaschine das einzige Mittel sein würde, um Eis zu erhalten, müsste dieselbe auf Vorrath arbeiten und Lagerhäuser haben, da der Consum mit der Production nicht Hand in Hand geht, sondern von der Witterung abhängt. Von den Quantitäten Eis, welche manche Gewerbe zu ihrem Betriebe erheischen, welche das Hauswesen consumirt an solchen Orten, wo die Verwendung desselben bereits zum Bedürfniss ausgebildet ist, hat man im Allgemeinen kaum einen Begriff. Im Jahre 1866 betrug die Menge des in New-York und der Umgebung der Stadt verbrauchten Eises 250 000 Tonnen (254 015 metr. Tonnen; 5 Ctr. auf den Kopf); eingelagert waren jedoch 543 000 Tonnen (551 721 metr. Tonnen); das in dem Geschäfte thätige Capital betrug 2 160 000 Dollars. Der Detailpreis war für 5 bis 12 Kg 4 Pfennige pr. Kg, für 1 bis 10 Ctr. nur 2 Pfennige, oder 1 Mark pr. Ctr. In Berlin hatte im Jahre 1871 eine Gesellschaft, die Norddeutschen Eiswerke, 600 000 Ctr. Eis eingelagert, dasselbe wird in Wagen den Abonnenten zugefahren zu 77 Pfennigen per Centner. Welche Mengen von Eis in der Bierbrauerei consumirt werden, davon geben nachfolgende Daten Kenntniss, welche dem Verfasser im Jahre 1869 auf eine Anfrage von der Dreher'schen Brauerei in Klein-Schwechat bei Wien mitgetheilt wurden. Die Fabrik braute vom 1. Januar 1867 bis 1. Januar 1868: 483 150 Wiener Eimer (273 463 Hl) Bier und lagerte ein 515 600 Ctr. (28 874 219 Kg) Eis; im darauf folgenden Jahr steigerten sich diese Zahlen auf 492 499 Eimer (278 754 Hl) Bier und 563 058 Ctr. (31 531 924 Kg) Eis. Im Allgemeinen wird also 1 Ctr. Eis pr. Eimer (56·6 l) verbraucht. Bei einer lang anhaltenden Kälte von zwei Monaten kann dieses Quantum mit einem Aufwand von 7 Kr. öst. (14 Pf.) pr. Ctr. zugeführt werden, bei kurzer Dauer der Kälte steigt derselbe auf 10 bis 12 Kr., wozu noch 1 Kr. für das Einwerfen in die

Gruben kommt. In milden Wintern wird das Eis zum Theil aus Steiermark beschafft; da die Kälte im Jahre 1869 spät einfiel, so wurden dorther 26 000 Ctr. (1 456 031 Kg) Eis bezogen, im Wagen von 200 Zollcentner bis zur Brauerei zu 115 fl.

In den Brauereien wird das Eis noch allgemein in gemauerten Gruben eingelagert, die sich neben den Lagerkellern befinden und diese kalt halten. Bei Dreher in Schwechat haben die Lagerkeller eine Grösse von 113 Cubikklafter (771·05 cbm) zum Einlagern von 3600 bis 3800 Eimern (2038 bis 2151 Hl) Bier, die daneben befindliche Eisgrube hat 65 Cubikklafter (413·52 cbm) mit einem Fassungsraum von 6510 Ctr. (368 466 Kg). Die Eisgruben sind mit dem Mangel beahftet, dass sie bei kostspieliger Ausführung gleichwohl unsicher wirken. Kommt das Grundwasser auf die Sohle, so ist das Eis einem raschen Schmelzen unterworfen. Wo man das Eis für den Verkauf in grossen Quantitäten einlagern will, führt man deshalb nach dem Beispiel der Amerikaner besser oberirdische Eishäuser aus, die im Wesentlichen aus Doppelwänden von Holz im Abstand von mindestens 0·3 m bestehen, der Zwischenraum mit einem schlechten Wärmeleiter, wie Sägemehl, Spreu, lockerer Torf u. s. w. im trocknen Zustand ausgefüllt. So hatten die Norddeutschen Eiswerke in Berlin im Jahre 1871 ein Eishaus von 180 m Länge, 24 m Breite und 10 m Höhe für das Einlagern von 600 000 Centner Eis. Solche Eishäuser sind billiger wie die unterirdischen Gruben, leichter zu bedienen, und conserviren das Eis besser, sofern die Schicht des schlechten Wärmeleiters in der Umfassungswand dick genug ist. Der Verfasser [1]) hat sich in einem längeren Artikel näher über diesen Gegenstand verbreitet. Jedes Jahr kann man in den Blättern von anempfohlenen Mitteln zum Conserviren des Eises lesen; keins derselben vermag irgend etwas principiell Neues zu bieten; sie kommen alle darauf hinaus, einen Haufen Eis womöglich zusammenfrieren zu lassen und dann mit einem schlechten Wärmeleiter, wie Stroh, Moos u. s. w., zu umhüllen. Das ist im Süden von Deutschland nur ein ungenügendes Mittel, hoch im Norden, besonders in Russland mag es ausreichen; auch geht die Umhüllung bald zu Grunde. Ein billiges und wirksames Eishaus im Kleinen kann bei uns nicht anders gebaut werden, als indem man zwei cubische Kasten herstellt, der innere nicht weniger als von zwei Meter Seite, der äussere mindestens ein halb Meter davon abstehend, und zwar nach allen sechs Richtungen. Der Zwischenraum darf durchaus nicht hohl gelassen werden, sondern ist mit Spreu, Häcksel, auch trockner Lohe u. s. w. dicht auszufüllen; eine einzige Thür von derselben Wanddicke vermittelt den Zugang. Der Rechnung nach schmilzt in einem solchen gut ausgeführten Hause während eines Jahres das Eis in kaum 15 cm Dicke

---

[1]) Bad. Gewerbez. 1870/71, IV, Nro. 5 u. 6.

von der Wandfläche ab. Den Raum zwischen den Doppelwänden in mehrere Abtheilungen zu trennen, die abwechselnd leer bleiben und mit einem schlechten Wärmeleiter gefüllt werden, wie zuweilen empfohlen wird, ist durchaus irrationell, kostspieliger und weniger wirksam wie eine durchaus gefüllte breite Abtheilung, da Luft, wenn auch an sich der schlechteste Wärmeleiter, doch sobald sie sich in einem Raume frei bewegen kann, in Folge der Temperaturdifferenz die Wärme von einer wärmeren auf eine kältere Wandfläche ziemlich rasch überträgt. — Es wird zuweilen empfohlen und auch praktisch versucht, eine schlechte Eisgrube dadurch zu verbessern, dass man einige Säcke Salz auf das Eis wirft. Verfasser hat nachgewiesen[1]), dass dies ein sehr irrationelles Verfahren ist, indem es, wenn sich auch für das Gefühl der Eindruck der Kälte steigert, doch nur ausser dem Salzverbrauch auch noch einen besonderen Aufwand an Eis verursacht, da in Folge der eintretenden grösseren Temperaturdifferenz der Zufluss von Wärme in die Grube beschleunigt wird.

Die Aufbewahrung des Eises ist nun nicht nur im Grossen von Wichtigkeit, um dasselbe, nachdem es die kalte Jahreszeit geliefert, in der warmen dem Consum übergeben zu können, sondern auch im Kleinen, im Haushalt, um mit demselben die gewünschten Wirkungen zu erzielen. Die Speisen sollen kalt gestellt und damit vor dem Verderben geschützt, das Eis soll auch direct zum Kühlen benutzt werden. Man wendet zu dem Zwecke geschlossene Kasten an, die man Eisschränke nennt, oder Eiskisten, wenn sie allein zur Aufnahme des Eises dienen sollen. Die Theorie derselben ist von dem Verfasser[2]) eingehend entwickelt worden. Die Eisschränke stellen einen Schrank mit doppelter Wandung dar, Zwischenraum mit Spreu oder Häcksel ausgefüllt, das Innere mit Zinkblech sorgfältig ausgefüttert. Häufig ist der Abstand der Doppelwände viel zu gering. Nach den Erfahrungen des Verfassers sollte man nicht unter 10 cm ganze Breite der Doppelwand herabgehen, wenn man das Eis vor raschem Schmelzen schützen und eine möglichst niedrige Temperatur (4° C.) im Innern des Schrankes halten will. Auch ist es zweckmässiger, statt wie in der Regel in einer seitlichen Abtheilung bis zum Boden, das Eis in das ganze obere Drittel des Behälters einzulegen, so dass die unteren zwei Drittel für die Speisen u. s. w. bleiben; man richtet dann die ganze Deckelplatte zum Oeffnen ein. In diesem Falle kann man das Eis stets leicht in Stücken herausnehmen und wird der ganze untere Raum gleichmässig kalt erhalten, während bei seitlicher Füllung, wenn das Eis bereits niedergeschmolzen ist, nur der untere Theil des Kastens bis zur Höhe des Eises stark gekühlt wird.

---

[1]) Bad. Gewerbez. 1868, 74. [2]) Bad. Gewerbez. 1868, 65 und 1869, 11 u. 16.

Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Von Dr. Ernst Mylius in Ludwigshafen.

Die Anwendung, welche die chemische Industrie von den drei einander nahe stehenden Halogenen Chlor, Brom, Jod macht, wird ganz durch die Energie bedingt, mit welcher dieselben sich mit den elektropositiven Elementen, zumal dem Wasserstoff, verbinden. In dieser Hinsicht steht das Chlor unter den dreien oben an. Die umfassendste Anwendung des freien Chlors ist daher auch die als bleichendes und desinficirendes Mittel. Seine Wirksamkeit gründet sich hier im Wesentlichen auf seine ausgezeichnete Verwandtschaft zum Wasserstoff, welche unter Umständen selbst grösser als die des Sauerstoffs ist. Die grössere Verwandtschaftsenergie, welche das Chlor vor dem Brom und Jod voraus hat, lässt es auch ein bequemes Mittel erscheinen, die beiden letzteren Halogene zu gewinnen. In der That beruht die Darstellung von freiem Brom und Jod im Wesen auf der Zersetzbarkeit ihrer Wasserstoffverbindungen durch Chlor. Eine weitere chemische Eigenschaft des Chlors ist die, mit den meisten Metallen lösliche Verbindungen zu bilden. Dies Verhalten kann um so leichter ausgebeutet werden, als die Chlorwasserstoffsäure, welche man als industrielles Nebenproduct betrachten kann, ein sehr billiges Mittel abgiebt, lösliche Chloride fast sämmtlicher Metalle darzustellen. Auch freies Chlor wird als lösendes Agens, z. B. zur Reinigung und Gewinnung edler Metalle, mit Ausnahme des Silbers benutzt.

Brom und Jod sind dem Chemiker weniger durch bedeutende chemische Anziehung werthvoll, als gerade durch die geringe Kraft, mit welcher sie in den Verbindungen mit elektropositiven Elementen ihren Platz zu behaupten vermögen. Kommt schon, wie erwähnt, ihre schwächere Verwandschaftsenergie bei ihrer Darstellung in Betracht, so ist auch ihre Verwendung grösstentheils dadurch bedingt. Die Photographie besonders ist auf der Unbeständigkeit des Bromids, Jodids (und Chlorids) des Silbers basirt; wissenschaftliche Chemie und Farbenindustrie benutzen sie in ausgedehntem Maasse wegen der Leichtigkeit, mit welcher Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe und Metalle Wechsel-

zersetzungen eingehen. Jod und Brom können hier nur in seltenen Fällen durch andere billigere Agentien ersetzt werden.

Für die Verwendung von Brom und Jod fällt noch die den Chemiker weniger berührende Eigenschaft derselben ins Gewicht, gleich vielen der selteneren Elemente, störend auf den gesunden thierischen Organismus zu wirken. Der Arzt bedient sich ihrer daher, zumeist in Form ihrer Verbindungen mit den Alkalimetallen, als werthvoller Arzneimittel.

Das Fluor nimmt, wie in der wissenschaftlichen Chemie, so auch in der technischen, eine von derjenigen der übrigen Halogene etwas gesonderte Stellung ein. Mit so bedeutenden chemischen Anziehungen begabt, dass es im freien Zustande kaum bekannt ist, kann diese gewaltige Energie in ihrer Allgemeinheit nicht zur Verwerthung gelangen. Man bedient sich vielmehr einzig seiner Vorliebe für das Silicium, indem man den Fluorwasserstoff als Zersetzungsmittel für Silicate (Aetzen von Glas u. s. w.) benutzt.

Chlor und seine Verbindungen.

Salzsäure. Als Ausgangspunkt für die gesammte Production des freien Chlors und dessen Verbindungen dient noch immer die Salzsäure, welche in grösster Menge als Nebenproduct der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren auftritt. Die Quantitäten von Chlorwasserstoff, welche in diesem Process in Freiheit gesetzt werden, sind so enorm, dass, würden sie vollständig in die transportable Salzsäureflüssigkeit übergeführt, die Production den Bedarf, trotz der Steigerung desselben in der Neuzeit, weit überwiegen würde. Man hatte sich daher, zumal in England, wenig Mühe gegeben, das saure Gas vollkommen zu condensiren, so dass ungeheure Mengen davon in die Atmosphäre entwichen, um nachher, gelöst in dem Wasser, welches sie in der Luft vorfanden, in der Umgebung der Fabriken niederzufallen und mancherlei Verheerungen anzurichten, welche wohlberechtigte Klagen der Besitzer benachbarter Grundstücke hervorriefen. Dadurch machte sich für England ein Gesetz nothwendig, bekannt unter dem Namen der Alkaliacte, welchem zufolge nicht mehr als 5 p. C. der producirten Salzsäure in die Luft entweichen dürfen. In Folge dessen sahen sich die Sodafabrikanten gezwungen, der Condensation ihrer Salzsäure eine vermehrte Aufmerksamkeit zu widmen. Doch nicht allein in England hat man die zur Salzsäurecondensation dienenden Apparate vervollkommnet, sondern auch in Deutschland und Frankreich war man mit Eifer auf Verbesserungen bedacht. Veranlassung dazu gab einerseits der allgemach steigende Consum der Säure, wodurch dieselbe einen höheren Werth erhielt, andererseits suchte man den Klagen der Umwohner zuvorzukommen, um nicht zu einem ähnlichen Gesetze

wie in England Veranlassung zu geben, dessen Befolgung für den Fabrikanten mit namhaften Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Noch mehr als es jetzt geschieht, wird man sich im Verlauf einiger Jahre bemühen müssen, die aus dem Leblanc'schen Processe stammende Salzsäure möglichst zu condensiren, wenn, wie voraussichtlich ist, das Verfahren Soda mit Hilfe von kohlensaurem Ammoniak darzustellen, eine weitere Verbreitung findet.

Während man sich früher begnügte, zur Verdichtung der Salzsäure sich einfach der bekannten *Bombonnes* zu bedienen, in welchen namentlich die aus der Schale entweichenden Gase absorbirt wurden, hat man in den letzten Jahrzehnden das Princip der Cokethürme allgemein angenommen, welches gestattet, auch das mehr verdünnte aus dem Calcinirraum kommende salzsaure Gas aufzufangen. Noch mehr wird dies dadurch erleichtert, dass man jetzt fast überall statt der früher gebräuchlichen Flammöfen, Muffelöfen zum Calciniren anwendet.

Die Bedingungen, welche eingehalten werden müssen, um eine möglichst vollständige Condensation der Salzsäure zu erreichen, sind, indem wir den erschöpfenden Darstellungen von E. Kopp[1]), G. Lunge[2]) und A. Smith[3]) folgen, hinreichende Abkühlung der Gase, bevor dieselben in die Absorptionsapparate gelangen, eine ausreichende Wassermenge, eine möglichst grosse Berührungsfläche zwischen Wasser und Gas und möglichste Einfachheit des Condensationsapparates.

Die Abkühlung der Gase, zumal der aus dem Calcinirraum stammenden, welche ziemlich hoch erhitzt sind, wird am bequemsten durch Luftkühlung erreicht. Zwar wendet man in Deutschland und Frankreich in einigen Fabriken auch Wasserkühlung an, allein die mit derselben verbundenen Schwierigkeiten lassen sich nur in kleinen Fabriken einigermaassen mit Erfolg bewältigen. Für grössere Anlagen empfiehlt sich allein die Luftkühlung, welche in der That in England allgemein verbreitet ist. Die Abkühlung wird zur absoluten Nothwendigkeit da, wo bei Anwendung von Flammöfen zum Calciniren die Gase direct in den Cokethurm gelangen sollen, da sie in diesem Falle eine so bedeutende Hitze besitzen, dass der Coke in Brand gerathen könnte, ein Fall, der sich in der That ereignet hat.

Als Vorrichtungen zum Abkühlen der Gase wendet man in den englischen Fabriken vorzüglich Röhrenleitungen an, welche entweder gerade fortlaufend mit geringer Neigung oder wenn man auf Raumersparniss angewiesen ist, U-förmig auf- und absteigend angelegt werden. Die Leitungen werden meist aus Thonröhren construirt, welche 0·4 bis 0·6 m lichte Weite besitzen und durch Muffen in einander greifen. Die Fugen dichtet man durch Einstemmen von Kitt aus Chamotte-

[1]) E. Kopp, Monit. scientif. 1866, 611. [2]) G. Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 322. [3]) Vergl. den weiter unten folgenden Aufsatz: Ueber die Condensation der sauren Dämpfe chemischer Fabriken von Dr. Angus Smith.

thon und Steinkohlentheer. Wenn irgend möglich führt man diesen Röhrenstrang mit einem Fall von 0·05 auf 1 m 35 bis 70 m weit in die Condensatoren für möglichst starke Säure, welche entweder Bombonnes oder, in vielen Fällen zweckmässiger, Steintröge sein können. Die letzteren haben vor dem Bombonnes den grossen Vorzug, dass die vielen Kniee der Verbindungsröhren, welche die Bewegung der Gase erschweren, leichter vermieden werden können. Sie werden am zweckmässigsten aus Sandsteinplatten construirt, die ineinandergefalzt sind und dann durch Bolzen zusammengehalten werden, welche durch die überstehenden Enden der Seitenplatten gehen. Oder die Platten werden mit im Winkel von 45^0 abgeschrägten Kanten zusammengepasst, mittelst zwischengelegter Kautschukstränge gedichtet und durch eine ziemlich kostspielige Eisenconstruction verankert. Lunge empfiehlt entschieden die ersterwähnte Construction. In Deutschland werden auch, namentlich in der Nähe von Sandsteinbrüchen, Tröge aus einem Stücke angewendet. Dieselben sind jedoch, wenn es sich um bedeutende Dimension handelt, sehr theuer und wenn einmal zersprungen, kaum mehr auszubessern. Der in Deutschland zur Anwendung kommende Sandstein bedarf übrigens, nachdem die Stücke bearbeitet worden sind, einer Imprägnirung mit Steinkohlentheer, da er sonst der Salzsäure zu wenig Widerstand leisten würde. Nur bei sehr harten Sandsteinen, z. B. dem Kohlensandstein, welcher bei Herdecke und Wetter in Westfalen (Hasenclever) gebrochen wird, ist diese Operation unnöthig. Auch viele englische Sandsteine besitzen hinreichende Härte, um der Salzsäure ohne jede Vorbereitung Widerstand leisten zu können. (Vergl. auch den Aufsatz über Brom S. 133.)

In den beschriebenen Steintrögen wird ein grosser Theil der Salzsäure condensirt. Die nicht condensirten Gase treten unten in einen Cokethurm, welcher in zwei Abtheilungen getheilt ist, steigen in der einen auf-, ausserhalb des Thurmes in einem Rohr abwärts, in der zweiten Abtheilung des Thurmes wieder aufwärts, um schliesslich nach dem Austritt aus der zweiten Abtheilung des Thurmes durch ein abwärts gehendes Thonrohr in den Schornstein geleitet zu werden. Das Abzugsrohr ist mit einem Schieber versehen, um den Zug regeln zu können. Die zweite Abtheilung des Thurmes dient vorzüglich dazu, die durchstreichenden Gase von der Salzsäure vollständig zu befreien. Bei der erwähnten Anordnung durchstreicht das Gas beide Thurmabtheilungen dem niederrieselnden Wasser entgegen. Man könnte auch die beiden aussen herabführenden Thonröhren sparen, wenn man beide Thürme oben verbände und im zweiten Thurme das Gas in gleicher Richtung mit dem Wasser strömen liesse. Dadurch würde jedoch in dem zweiten Thurme eine bedeutend schwächere Condensation erreicht werden und man wäre genöthigt, grössere Quantitäten von Wasser niederfliessen zu lassen. Bei Anwendung von zwei Muffelöfen mit einer Wochenproduction von zusammen 8000 Kg wasserfreiem Glaubersalz

reichen bei dem erwähnten Condensationssystem 15 m Höhe und 2·3 m im Quadrat lichte Weite des ersten Thurmes hin, um eine hinreichend starke Säure zu gewinnen. Jedenfalls ist die Condensation so vollständig, dass man in dem zweiten Thurme (dem Waschthurme), dessen lichte Weite etwas geringer sein kann, nur eine Säure von höchstens 1° B. erhält, welche man in jeden Canal weglaufen lassen kann, wenn man nicht vorzieht, sie in dem zweiten (dem Condensationsthurme) niedergehen zu lassen. Die aus dem ersten Thurme kommende Säure kann man in dem ersten Troge, in welchem sich die meiste mitgerissene Schwefelsäure condensirt, weiter anreichern, um sie in der Chlorkalkfabrikation zu verwerthen.

Besondere Aufmerksamkeit muss den Thürmen bei ihrer Anlage gewidmet werden. Zu ihrer Füllung dienen entweder Ziegel oder Coke, welch letzterer sich durch eine grössere Oberfläche, grössere Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure und ein geringeres Gewicht empfehlen, oder endlich beide, in welchem Falle die Ziegel den unteren, der Coke den oberen Raum einnehmen. Um das Wasser über die Füllung des Thurmes gleichmässig zu verbreiten, bedient man sich entweder der Schaukeltröge oder eines Segner'schen Wasserrades. Der Coke darf weder zu dicht noch zu locker geschichtet werden, da im ersten Falle grosse Schwerfälligkeit in der Bewegung des Gases, im zweiten Nachstürzen einzelner Partien die Folge sein würde. In beiden Fällen sucht das Gas die leichter zugänglichen Stellen auf und ein grosser Theil der Cokemasse tritt ausser Thätigkeit. Es kommt auch vor, dass die Thürme aus dem Loth weichen. In Folge davon läuft das Wasser an einer Seite nieder, während die andere trocken bleibt. Gerade diese letztere aber gestattet dem Gase den leichtesten Durchgang, so dass nur ausserordentlich geringe Absorption stattfindet.

Eine sehr zweckmässige Condensationsvorrichtung ist die in Stolberg und auch anderwärts eingeführte Combination von Bombonnes und Cokethürmen. Die aus den Pfannen und dem Calcinirraum der Sulfatmuffelöfen entweichenden Gase treten durch eine lange Thonröhrenleitung ziemlich abgekühlt in eine grosse Reihe von Bombonnes, welche auf ihrer Viertelhöhe von der Basis gerechnet zu beiden Seiten tubulirt und durch fest angekittete Kautschukschläuche verbunden sind, so dass die in allen Bombonnes enthaltene Flüssigkeit stets in gleichem Niveau steht. Die Gase passiren alle Bombonnes und gelangen dann erst in die Cokethürme, von welchen aus die dort condensirte Säure in die Bombonnes fliesst, um hier durch die beständig darüber ziehende Salzsäure angereichert und so auf die verlangte Stärke gebracht zu werden (Hasenclever).

In der Condensation der Salzsäure ist man in England so weit gelangt, dass, während im ersten Jahre des Bestehens der Alkaliacte 1·28 p. C. entwichen, der Verlust im zweiten Jahre 0·88 p. C., im dritten

0·73 p. C. betrug und viele Fabriken, soweit sich dies controliren lässt, eine vollkommene Condensation erreichen.

Reine Salzsäure. Zu vielen Zwecken, namentlich in der Zuckerfabrikation, bedarf man einer Salzsäure, welche frei ist von Schwefelsäure, Eisen und Arsen. Es sind nun die verschiedenartigsten Vorschläge gemacht worden, aus der arsenhaltigen reine Salzsäure zu gewinnen. So empfiehlt Houzeau [1]), um die Salzsäure arsenfrei zu erhalten, rohe Säure, welcher auf 3 l etwa 0·3 g gepulvertes Kaliumchromat zugesetzt sind, zu destilliren und, um die durch das freiwerdende Chlor entstehende Arsensäure vor der reducirenden Wirkung der Salzsäure zu schützen, während der Destillation fortdauernd eine zehnfach so starke Lösung von Kaliumchromat in Salzsäure nachfliessen zu lassen. Der entweichende Chlorwasserstoff wird durch Kupferdrehspähne vom mitgeführten Chlor befreit und in Wasser geleitet. Dieses Verfahren dürfte jedoch kaum in der Grossindustrie Anwendung finden können, da nothwendigerweise bedeutende Mengen von Chlor dabei gebildet werden müssen, deren Absorption durch Kupfer ziemlich theuer zu stehen kommen würde. Dagegen hat P. W. Hofmann [2]) in Dieuze folgende Methode der Salzsäurereinigung mit Erfolg eingeführt. Ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel wird zum dritten Theile mit Salzsäure gefüllt und durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1·848 Vol.-Gew. eingeführt. Das sich sofort sehr regelmässig entbindende Chlorwasserstoffgas wird in einer Woulff'schen Flasche gewaschen und in einer Vorlage durch destillirtes Wasser absorbirt. Die Entwickelung der Salzsäure hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das Vol.-Gew. 1·566 besitzt, in welchem Falle sie nur noch 0·32 p.C. Salzsäure enthält. Die auf diese Art verdünnte Schwefelsäure wird entweder zur Fabrikation von schwefelsaurem Natrium direct verwendet, oder wieder concentrirt, in welchem Falle die Kosten für die Concentration noch 1 Frc. für 100 Kg betragen. Da 100 Kg Schwefelsäure 40 Kg Salzsäure von 1·181 Vol.-Gew. liefern, so kommen nach diesem Verfahren 100 Kg reine Salzsäure 2·5 Frcs. theurer zu stehen als die rohe Säure. — Fresenius [3]) bemerkt hierzu, dass die nach dieser Methode gereinigte Salzsäure doch nicht ganz arsenfrei sei. Vielmehr sei das auftretende Gas in allen Stadien der Entwickelung arsenhaltig.

Eine reine Salzsäure erhält Bettendorf [4]) unter Benutzung der Thatsache, dass in concentrirt salzsaurer Lösung arsenige Säure durch Zinnchlorür als brauner Niederschlag, bestehend aus Arsen mit 1·5 bis 4 p. C. Zinn gefällt wird. Er versetzt die concentrirte Salzsäure mit

---

[1]) Houzeau, Compt. rend. LIX, 1025; Wagn. Jahresb. 1865, 251. [2]) P. W. Hofmann, Ber. Chem. Ges. 1869, 272. [3]) Fresenius, Journ. anal. Chem. 1870, 64. [4]) Bettendorf, Dingl. pol. J. CXCIV, 253; Wagn. Jahresber. 1869, 219.

concentrirter Zinnchlorürlösung, filtrirt vom ausgeschiedenen Arsen ab und destillirt, wodurch er eine vollständig arsenfreie Salzsäure erhält. Dies wird von Mayrhofer [1]) bestätigt, wozu Hager [2]) fügt, dass, wenn nicht alles Arsen durch Filtration beseitigt werde, das Destillat doch wieder arsenhaltig ausfalle. Nach Dietz soll man die Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff oder (Engel) mit unterschwefligsaurem Kalium ausfällen um sie arsenfrei zu erhalten. Von allen gegebenen Vorschriften, aus arsenhaltiger Salzsäure eine arsenfreie darzustellen, dürfte mit Ausnahme des von P. W. Hofmann angegebenen Verfahrens kaum eins in der Grossindustrie zur Anwendung kommen. Die für die Zuckerfabrikation nothwendige reine Salzsäure wird vielmehr zum grössten Theile von einigen kleineren Fabriken dargestellt, welche ihre Schwefelsäure aus Schwefel gewinnen oder denen arsenfreie Kiese (wie z. B. in Saarau in Schlesien) zu Gebote stehen.

Chlor und Chlorkalk. Bei Weitem der grösste Theil der im Sodaprocess von Leblanc auftretenden Salzsäure wird zur Darstellung von Chlor als Durchgangsstufe für Bleichkalk verwandt. Wie bekannt, bedient man sich seit langer Zeit zu diesem Zwecke des natürlich vorkommenden Mangansuperoxyds, des Braunsteins. So lange dieser in genügender Menge zu Gebote stand, hatte man nicht nöthig, auf irgend welchen Ersatz dafür zu sinnen. Nach und nach aber wurden die Braunsteingruben immer weniger ergiebig, die im Handel vorkommenden Braunsteinsorten immer ärmer an dem wirksamen Superoxyd und der Preis derselben immer höher. Dadurch sah man sich einerseits zu Versuchen gedrängt, das als Rückstand der Chlorbereitung auftretende Manganchlorür wieder in Superoxyd zurückzuverwandeln, um dadurch gleichzeitig die Ausgabe für den Braunstein zu verringern und äusserst lästige werthlose Fabrikationsrückstände nutzbringend wieder in den Kreislauf der Fabrikation hineinzuziehen; andererseits bestrebte man sich auch, Methoden aufzufinden, vermöge deren man Chlor mit Umgehung der Anwendung des Braunsteins darstellen konnte.

Das erste Verfahren, welches zur Regeneration des Braunsteins aus den Rückständen praktische Anwendung gefunden hat, ist das Dunlop'sche, nach welchem das Manganchlorür durch kohlensauren Kalk und Wasserdampf von 2 bis 4 Atmosphären Spannung zersetzt und das gebildete Mangancarbonat auf 300 bis 400^0 erhitzt wird. Dieses in dem colossalen Tennant'schen Etablissement in Glasgow zur Ausführung gekommene Verfahren hat eine allgemeinere Verbreitung in der Chlorindustrie jedoch nicht gefunden, da es kostspielige Apparate nöthig macht, ohne doch das gesteckte Ziel: vollständige Regeneration des

---

[1]) Mayrhofer, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 326. [2]) Hager, Wagn. Jahresber. 1872, 262.

Mangansuperoxydes, zu erreichen. Verbessert, wenn auch nicht für die Technik verwendbar, wurde die Methode durch Clemm [1]), welcher dem kohlensauren Kalk Magnesiumcarbonat substituirte. Aus dem durch Zersetzung des Manganchlorürs entstehenden Magnesiumchlorid machte er durch überhitzten Wasserdampf wieder Salzsäure frei, welche zur Chlorbereitung dienen konnte, während die gleichzeitig gebildete Magnesia wiederum zur Fällung der Manganlaugen verwendbar war. Diese Methode gestattete also auch das mit dem Mangan verbundene Chlor zu regeneriren, welches in dem ursprünglichen Dunlop'schen Verfahren als fast werthloses Chlorcalcium verloren geht. — Ein unter Umständen sehr zweckmässiges Verfahren, das Mangansuperoxyd zu regeneriren, dessen Anwendbarkeit durch Einführung in der Fabrik zu Dieuze und einigen deutschen Etablissements constatirt worden ist, rührt von P. W. Hofmann her. Dasselbe verbindet die Regeneration des Mangansuperoxyds in erfolgreicher Weise mit der des Schwefels [2]). Hofmann fällt die Manganlauge durch die gelben Calciumpolysulfide, welche man durch Auslaugen von Sodarückständen erhält, die längere Zeit an der Luft gelegen haben. Das hierdurch entstehende Mangansulfid, welches bis 57·5 p.C. Schwefel enthält, wird verbrannt, wodurch ein Theil des Schwefels als schweflige Säure für die Schwefelsäuredarstellung wieder gewonnen wird. Der Rückstand wird mit Chilisalpeter (1 Mol. auf 1 At. Mangan im Rückstand) erhitzt und dadurch in ein höheres Oxyd des Mangans übergeführt, welches als 55procentiger Braunstein in die Chlorentwickler wandert. Gleichzeitig treten Stickstoffoxyde auf, die mit Hilfe von Wasser und Luft wiederum als Salpetersäure condensirt werden können. Das so gewonnene Superoxyd verbraucht zwar 2 bis 3 p.C. Salzsäure mehr als natürlicher Braunstein, löst sich jedoch weit leichter als dieser auf.

Mit Uebergehung anderer, den gleichen Zweck verfolgender Versuche mag hier als Curiosum einer derselben Erwähnung finden, welcher wenigstens constatirt, wie rege das Bestreben, Braunstein zu regeneriren, zeitweise gewesen ist. Esquiron und Gouin machen nämlich den geistreichen Vorschlag, die Manganrückstände durch Chlorkalk für die Chlorgewinnung wieder zu beleben.

Regeneration des Mangansuperoxyds nach Weldon. In der neuesten Zeit endlich ist es mit durchgreifendem Erfolge W. Weldon gelungen, das von so Vielen lange angestrebte Ziel zu erreichen. Bereits C. Binks und J. Macqueen [3]) suchten das Manganchlorür wieder zu beleben, indem sie es durch die zur Zersetzung

---

[1]) Clemm, Dingl. pol. J. CLXXIII, 128. [2]) Vergl. auch in einem späteren Theile dieses Berichtes den Aufsatz über Verwerthung der Sodarückstände, von Dr. F. Tiemann. [3]) Technologiste, 1862, Septemb., 27; Wagn. Jahresber. 1862, 237.

hinreichende Menge heisse Kalkmilch fällten, einen erhitzten Luftstrom durch die Flüssigkeit leiteten und den dadurch in höhere Oxyde verwandelten Manganniederschlag als Braunstein verwendeten. Allein erst Weldon hat es verstanden, eine wirklich technisch verwerthbare Methode daraus zu machen. Der wesentliche Fortschritt Weldon's liegt darin, dass er nicht eine hinreichende Menge von Kalkmilch, sondern einen Ueberschuss derselben anwendet. Bei der Wichtigkeit, welche das Weldon'sche Verfahren der Braunsteinregeneration für die heutige Chlorindustrie bereits gewonnen hat, da dessen Rentabilität durch Einführung in viele, namentlich englische Fabriken, constatirt ist, mag es gestattet sein, dasselbe an dieser Stelle etwas eingehender in seinen Grundzügen zu schildern, als dies bei den früheren Verfahrungsarten geschehen ist. Die folgenden Angaben sind theilweise einem in den Chemical News veröffentlichten Aufsatze des Herrn Weldon [1]), theils einem Briefe desselben an Herrn Prof. A. W. Hofmann vom 12. März 1874 entnommen.

Während nach Weldon Manganoxydulhydrat, in Wasser vertheilt unter der Einwirkung von Sauerstoff, welchen man durch den Brei presst nur bis zum Manganoxyd Mn_2O_3 hinaufoxydirt wird, ist es möglich, bei Anwesenheit von Kalk oder Magnesia im Ueberschusse sämmtliches Mangan in Superoxyd zu verwandeln. Letzteres aber bleibt mit dem Kalk zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $CaO . MnO_2$ oder $CaMnO_3$, Calciummanganit genannt, vereinigt. Dieselbe ist aufzufassen entweder als Analogon des Mangansuperoxydhydrats oder als Maganoxyd, Mn_2O_3, in welchem ein Atom Mangan durch Calcium ersetzt ist. Daraus folgt, dass das Mol. Calciummanganit genau so viel Salzsäure bei der Chlordarstellung verbraucht, wie ein Mol. Mn_2O_3. Trotzdem empfiehlt es sich, das Manganoxydul unter Beihilfe von Kalk zu oxydiren, da erstens in diesem Falle dieselbe Menge Mangan doppelt so viel zu leisten vermag, als wenn man sie nur in Manganoxyd überführt, zweitens die Oxydation mit weit grösserer Leichtigkeit bewirkt wird, wenn ein Ueberschuss von Kalk zugegen ist. Letzteres mag daher kommen, dass Manganoxydul in reinem Wasser oder Chlorcalciumlauge etwas löslich ist und dadurch verzögernd auf die Oxydation wirkt. Wenigstens haben Versuche constatirt, dass Mangansalze den Gang der Oxydation bedeutend verlangsamen. Andererseits entsteht bei einem Ueberschuss von Kalk sehr bald eine braune Lösung von Calciummanganit, welche, wie Versuche gelehrt haben, die Sauerstoffaufnahme seitens des Manganoxydulschlammes bedeutend befördert.

In neuester Zeit übrigens ist es gelungen, durch vermehrte Luftzufuhr bei verringertem Kalkzusatz die Oxydation des Mangans

[1]) Weldon, On the manufacture of Chlorine, in Chem. News. 23. Sptbr. 1870.

dennoch zu vollenden, so dass man unter diesen Umständen die Bildung saurer Manganite annehmen kann, etwa von der Zusammensetzung $Ca\,Mn\,O_3$, $H_2\,Mn\,O_3$. In der That ist in besonders günstig verlaufenden Operationen Calciummanganit erhalten worden, in welchem auf 2 Mol. Mangansuperoxyd nur 1 Mol. Kalk vorhanden war. In den meisten Fällen zeigt der Manganschlamm etwa folgende Zusammensetzung:

0·8	Aeq.	$Mn\,O_2$
0·2	„	$Mn\,O$
0·28	„	$Ca\,O$.

Dass der Kalk in dem Schlamme chemisch gebunden und nicht als Gemengtheil enthalten ist, folgt daraus, dass das Product vollkommene Neutralität zeigt und es nicht möglich ist, ihm Kalk durch Zuckerlösung zu entziehen. Uebrigens findet die Oxydation des Manganoxyduls durch Luft auch statt, wenn man den Kalk durch Baryt, Strontian oder Natron ersetzt.

In der Praxis nun wird das Verfahren folgendermaassen ausgeführt. Die von einer Chlorentwickelung herstammende Manganlauge wird in Gefässe abgelassen, welche mit Rührvorrichtung versehen sind. In diesen behandelt man sie mit fein vertheiltem kohlensauren Kalk, um die freie Säure abzustumpfen und gleichzeitig das vorhandene Eisen als Oxyd zu fällen. Hierauf wird die Flüssigkeit in Gefässe aufgepumpt, in welchen sie der Klärung überlassen bleibt. Aus den Klärbassins lässt man die klare neutrale Manganlauge in den Oxydationsapparat, einen eisernen Cylinder von 3·66 m Durchmesser und 6·61 m Höhe. In diesen mündet nahe dem Boden ein enges Rohr, welches Dampf zuführt, und eine oder mehrere weitere Luftzuleitungsröhren. Nachdem hier die Lauge durch einen Dampfstrom auf 55 bis 75° erwärmt worden ist, lässt man, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, aus einem höher gelegenen Gefässe möglichst rasch eine aus fein gesiebtem Kalkhydrat bereitete Kalkmilch zufliessen, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Mangan mehr nachweisbar ist. Dies findet statt, wenn nicht nur alles Mangan in Oxydul verwandelt worden, sondern bereits ein Ueberschuss von Kalkhydrat vorhanden ist. Im Allgemeinen braucht man zur Erreichung des bezeichneten Punktes auf 1 Mol. Mangan 1·15 bis 1·45 Mol. Kalk. Während fortwährenden Einleitens von Luft wird nun noch so viel Kalk zugesetzt, dass im Ganzen 1·5 bis 1·6 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Mangan kommen, dass also nach Abzug des zur Bildung von Chlorcalcium erforderlichen Kalks nur etwa $\frac{1}{2}$ Aeq. Kalk nebst 1 Aeq. Mangan in dem erzeugten Schlamme vorhanden ist. Dieser, anfangs von weisser Farbe, wird unter fortwährendem Einblasen von Luft allmälig schwarz. Man bedarf bei einer Cylinderbeschickung, welche 2500 Pfd. Braunstein liefern soll, zur fast vollkommenen Oxydation etwa 4956 cbm Luft und eines Zeitaufwandes von fünf

Stunden. Pro Pfund MnO_2 sind demnach 1·982 cbm Luft erforderlich, von deren Sauerstoff 14·8 p.C. wirklich zur Verwendung gelangen.

Nach vollendeter Oxydation wird der schwarze Manganschlamm in Klärgefässe übergeführt, in welchen man ihn so weit absetzen lässt, dass man sein Volum durch Abheben der überstehenden Chlorcalciumlauge auf die Hälfte reduciren kann. Der so concentrirte Schlamm, welcher in 1 cbm etwa 141 Pfund Mangansuperoxyd enthält, wird behufs Chlorentwickelung wieder in die dazu bestimmten Gefässe abgelassen.

Die Vortheile, welche das Weldon'sche Verfahren bietet, sind nach seinem Erfinder folgende:

Der Salzsäureverbrauch ist ein geringerer als bei Anwendung von natürlichem Braunstein, so dass, wenigstens in England, bei Anwendung des Weldon'schen Verfahrens vier Tonnen Chlorkalk mit derselben Menge Salzsäure darzustellen sind, welche nach dem alten Verfahren für drei Tonnen erforderlich war. Für Deutschland und den Continent überhaupt mag dieses Verhältniss ein weniger günstiges sein, da das in England gebräuchliche Verfahren, das Chlor aus grossen Apparaten durch Einleiten von Dampf zu entwickeln, weniger ökonomisch ist, als das continentale, bei welchem kleine Chlorentwickler von aussen erhitzt werden. Allein selbst für den Continent ergiebt sich noch für das alte und das neue Verfahren ein Unterschied im Salzsäureverbrauch zu Gunsten des Weldonprocesses. Den Salzsäureconsum für eine Tonne Chlorkalk giebt Weldon zu 3301 Kg Säure von 21° B. an.

Ein zweiter Vorzug des Processes liegt darin, dass die Rückstände in einer ganz neutralen Chlorcalciumlauge bestehen, welche man allerwärts ohne Schaden weglaufen lassen kann, während bei dem alten Verfahren die minder unschuldige saure Manganlauge und die aus den Entwicklern schwierig zu entfernenden festen Braunsteinrückstände erhalten werden.

Ferner ist die für Weldon's Verfahren erforderliche Arbeitskraft geringer als bei der Chlorentwickelung aus Braunstein und die Arbeiter werden weit weniger durch Chlor belästigt. Denn da sowohl die Agentien: Manganschlamm, Kalkmilch, Salzsäure, als auch die Rückstände Flüssigkeiten sind, so fällt alles Oeffnen der Entwickler und das Herauskrücken der festen Rückstände, also auch jede Gelegenheit zur Verunreinigung der Atmosphäre durch Chlor in dem Gebäude, in welchem die Entwickler stehen, weg. Um die Entwickler zu beschicken oder sie zu entleeren, genügt das einfache Oeffnen von Hähnen.

Endlich arbeitet man mittelst des Weldonprocesses weit schneller als nach dem alten Braunsteinverfahren und bedarf einer geringeren Anzahl von Sandsteinapparaten. Letzterer Vortheil wird allerdings durch den bedeutenden Oxydationsapparat überwogen. Die Leistungsfähigkeit eines Sandsteinapparates war nach dem alten Verfahren 1270 Kg Chlorkalk die Woche, während nach Weldon's Verfahren in

der Fabrik von Allhusen in Newcastle ein Sandsteinapparat 4572 Kg Chlorkalk liefert. Was die Zeitdauer der Oxydation des Manganoxyduls anlangt, so beträgt dieselbe in der genannten Fabrik vier Stunden für 2500 Kg $Mn\,O_2$. Es werden also während einer Stunde nahezu 115 Kg Sauerstoff absorbirt.

Die Kosten des Verfahrens in England im Vergleich zu dem Braunsteinprocess sind aus folgenden Angaben Weldon's ersichtlich:

Weldon-Process:	Braunstein-Process:
Arbeitslöhne 10 bis 17 s.	Arbeitslöhne 2 Pf. St.
Kohle 750 Kg	Braunstein 6 Pf. St.
Kalk 1400 Kg	Kalk 700 Kg
Kalkstein (zum Sättigen der überschüssigen Säure) 250 Kg	

für je 1000 Kg Chlorkalk.

Die Verbreitung des Weldon'schen Verfahrens ist sehr in der Zunahme begriffen. Im Anfange des Jahres 1874 wurden danach in England 50 800 000 Kg Chlorkalk im Jahr producirt und für weitere 50 800 000 Kg sind Apparate im Bau begriffen. Demnach werden in England am Ende dieses Jahres 101 600 000 Kg Chlorkalk im Jahr nach dem Weldon'schen Verfahren producirt werden, während bisher die Jahresproduction (nach dem Braunsteinverfahren) nur 91 440 000 Kg betrug. In Deutschland arbeitet die chemische Fabrik Silesia in Saarau schon seit mehreren Jahren vortheilhaft nach dem in Rede stehenden Verfahren. In Belgien hat, nach den Mittheilungen des Hrn. Weldon, die Fabrik von St. Marie d'Oignies bei Charleroi den Process bereits eingeführt, in Frankreich gleicher Weise die Compagnie von St. Gobain, während Kuhlmann[1]), Merle und andere Fabrikanten sich anschicken, darnach zu arbeiten. In Saarau, wo, wie bereits erwähnt, der Weldonprocess seit mehreren Jahren eingeführt ist, arbeitet man ganz in der Weise, wie oben der Process geschildert wurde. Man braucht dort an Kalk für die Regeneration auf 100 Kg Chlorkalk 70 bis 75 Kg inclusive des bei der Bereitung der Kalkmilch unbrauchbar werdenden Absatzes. Um für 2500 Kg Chlorkalk Mangansuperoxyd zu regeneriren, bedarf man eines 5 bis $5^1/_2$ Stunden langen Einblasens von Luft und verwandelt dadurch 75 bis 80 p. C. des vorhandenen Mangans in Superoxyd. Die Luftpumpe, welche hierbei zur Anwendung kommt, arbeitet mit 35 Pferdekräften und besitzt einen Cylinder von 7·32 cm Durchmesser und 94·16 cm Höhe. Der Kolben macht in der Minute 40 Hube. Der Verlust an Mangansuperoxyd beträgt in Saarau ungefähr 10 p. C. (von Kulmitz).

---

[1]) Am 18. Septbr. 1874 fand ich in den Werkstätten des Hrn. Kuhlmann noch keine Vorbereitungen zur Einführung des Weldon'schen Verfahrens vor. (A. W. H.)

Das mitgetheilte Verfahren der Regeneration der Manganrückstände hat noch einen Mangel. Es wird nämlich ein Theil der aufgewendeten Salzsäure dazu verbraucht, den Kalk des Calciummanganits zu sättigen und beide, Kalk und Salzsäure, muss der Fabrikant zumeist als fast vollkommen werthloses Chlorcalcium weglaufen lassen. Um diesen Uebelstand zu umgehen, hat Weldon eine Modification seines Verfahrens ausgearbeitet, welche gestattet, von dem in der Salzsäure vorhandenen Chlor bis 62 p. C. als freies Chlor zu erhalten, während nur wenig Chlorcalcium als Nebenproduct gewonnen wird. Er erreicht dies dadurch, dass er zur Zersetzung der Manganlauge nicht Kalk, sondern Magnesia anwendet. In dieser Modification nimmt der Weldon-Process folgende Gestalt an: Die von der Chlorentwickelung aus Magnesiummanganit, dem Braunsteinregenerationsproduct des Processes, herstammende Lauge, in welcher Magnesiumchlorid und Manganchlorür enthalten sind, wird anfangs in einer Schale, zuletzt in einer Art Muffel verdampft, während fortwährend Luft hindurchgeleitet wird. Gegen Ende des Abdampfens entwickelt sich aus dem Magnesiumchlorid unter dem Einflusse des Wassers Salzsäure, welche condensirt wird. Nachdem die Lauge zu einer bestimmten Consistenz verdampft ist, krückt man die Salze auf einen Herd, auf welchem sie unter Ueberleiten von Luft geröstet werden. Hierbei tritt mit Luft verdünntes Chlor auf, welches in einem Thurm an Kalkmilch gebunden wird, und Magnesiummanganit bleibt zurück. Letzteres wird zur Entwickelung von Chlor aus Salzsäure benutzt und macht hierauf als Manganchlorür und Chlormagnesium denselben Process durch. Die gegen Ende des Abdampfens der Lauge auftretende Salzsäure ist gerade hinreichend, um aus der Chlorkalklösung, in welche das verdünnte, vom Rösten des Abdampfrückstandes herrührende Chlor verwandelt worden ist, concentrirtes Chlor zu entwickeln. Hiernach geht nur derjenige Theil der Salzsäure verloren, welcher zur Zersetzung des unterchlorigsauren Kalkes verbraucht wird, während 62 p. C. des Gesammtchlors, welches als Salzsäure in den Process eingeht, als freies Chlor gewonnen wird. Es ist auf diese Weise möglich, 1000 Kg Chlorkalk mit der aus 700 Kg Kochsalz gewonnenen Salzsäure darzustellen. Die Magnesia und das Manganoxyd werden nicht verbraucht, sondern spielen nur die Rolle von Sauerstoffüberträgern der Salzsäure gegenüber.

Chlorbereitung nach Deacon. Ist es Weldon gelungen, in einem fortlaufenden Process Chlor aus Salzsäure darzustellen, ohne (wenigstens in der Theorie) mehr als einmal natürlichen Braunstein zur Anwendung zu bringen, so ist das Problem, mit Umgehung aller Nebenproducte Salzsäure in freies Chlor zu verwandeln, in noch viel vollständigerer Weise durch Deacon gelöst worden.

Schon vor Jahren ist der Vorschlag gemacht worden, die bekannte Eigenschaft des Kupferchlorids, beim Erhitzen in Chlor und Kupfer-

chlorür zu zerfallen, welches letztere beim Ueberleiten von Luft Kupferoxychlorid liefert, zur Chlordarstellung zu verwerthen, ohne dass der Versuch im Grossen ausgeführt worden wäre. Dasselbe gilt von der ebenfalls längst bekannten Thatsache, dass Salzsäure, mit Luft gemengt über glühende poröse Massen geleitet, zum Theil in Chlor und Wasser verwandelt wird. Deacon nun hat es verstanden, auf die Combination beider Reactionen ein Verfahren zu gründen, welches gestattet, in einem Processe fort und fort Chlor zu gewinnen, ohne dass irgend welche lästige Rückstände abfielen.

Deacon fand, dass die Zersetzung zwischen Salzsäure und Sauerstoff bei einer weit geringeren Temperatur stattfindet, wenn man das Gasgemenge, statt einfach durch glühende Röhren oder über poröse Substanzen, den Weg über erhitzte Kupfersalze, Bleisalze (mit Ausnahme des Bleisulfats) oder Manganverbindungen nehmen lässt. Am wirksamsten erwiesen sich die Kupferverbindungen, dergestalt dass, wenn man ein Gemenge von Salzsäure mit einem Ueberschuss atmosphärischer Luft über poröse mit Kupfersulfatlösung getränkte, auf 370° bis 400° erhitzte Substanzen leitet, alle Salzsäure zu Chlor und Wasser verbrennt. Bei dieser Reaction, welche übrigens schon mit 260° beginnt, bleibt das Kupfersulfat vollkommen unverändert, sofern die Temperatur nicht zu weit gesteigert wird. Erst bei ungefähr 425° wird die Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer beobachtet. Die Widerstandsfähigkeit sowohl als die Wirksamkeit des Kupfersulfats bei diesem Processe kann dadurch gesteigert werden, dass man ihm gewisse, für sich dem Gasgemenge gegenüber unwirksame Salze beigesellt, z. B. Kaliumsulfat oder Natriumsulfat.

Eine Menge von Versuchen, welche Deacon seit dem Jahre 1867 in Gemeinschaft mit Hurter und Carey ausgeführt hat, führten nun zur Erkenntniss der Bedingungen für die Zersetzung zwischen Luft und Salzsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat [1]):

1. Die Menge der durch ein Mol. Kupfersulfat zersetzten Salzsäure in gleich zusammengesetzten Gasgemischen bei derselben Temperatur hängt davon ab, wie oft die Gasmolecule durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersulfats gehen.
2. Für alle Geschwindigkeiten der durchströmenden Gase ist für lange Röhren von demselben Querschnitt die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe.
3. In langen Röhren von verschiedenem Querschnitt ist die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche, wenn die Stromgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältniss zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen.
4. In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältniss mit der Geschwindigkeit zu.

---

[1]) Henry Deacon, *On Deacon's method of obtaining chlorine, illustrating some principles of chemical dynamics*; Chem. Soc. J. 1872, 725.

5. Unter sonst gleichen Bedingungen variirt die Menge der zersetzten Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss von Salzsäure und Sauerstoff ausdrückenden Zahl.
6. Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich zwar etwas Chlorkupfer, dessen Menge steht jedoch in keinem Verhältniss zur Menge des gebildeten Chlors.
7. Die Wirksamkeit des Kupfersalzes erstreckt sich auch auf Gasmolecule, welche nicht mit dem Salze in Berührung waren; die Zersetzung der Salzsäure findet also unter Bedingungen statt, unter welchen ein stofflicher Austausch zwischen dem Kupfersalz auf der einen und Salzsäure und Luft auf der anderen Seite nicht stattfinden kann.

Ohne uns auf die Versuche, welche gemacht worden sind, die Wirksamkeit des Kupfersalzes zu erklären, einzulassen, wenden wir uns zu der Art und Weise der technischen Ausführung des Deacon'schen Verfahrens der Chlorbereitung, wie sie sich bisher gestaltet hat.

Die zur Verwendung gelangende Salzsäure wird entweder in einem gewöhnlichen Sulfatofen aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet, oder aus bereits condensirter wässeriger Salzsäure entwickelt. Letzteres soll in einem kleineren Betriebe vorzuziehen sein, da es auf diesem Wege leicht ist, einen Salzsäurestrom von stets gleicher Stärke zu erzeugen, während bekanntlich die Entwickelung der Salzsäure aus den Sulfatöfen anfänglich sehr rapide stattfindet, um später sehr träge zu werden. Im grösseren Betriebe lässt sich diesem Uebelstande leicht dadurch abhelfen, dass man mehrere Sulfatöfen der Reihe nach arbeiten lässt, so dass, wenn bei dem einen die Entwickelung nachlässt, die Thätigkeit des nächsten beginnt. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Gas wird sogleich mit einer Menge Luft gemischt, welche mehr Sauerstoff enthält, als hinreichend ist, alle entwickelte Salzsäure in Chlor zu verwandeln und durch erhitzte U-förmige gusseiserne Röhren geleitet, welche ihm die für den Process erforderliche Temperatur mittheilen. Die Zusammensetzung des Gasgemenges kann jederzeit durch eine kleine Luftpumpe controlirt werden, welche mit jedem Kolbenhube ein bestimmtes Volum Gas durch eine mit Lackmus gefärbte titrirte Natronlauge presst.

Aus den erhitzten Röhren tritt das Gasgemenge von oben in einen nahezu cubischen Thurm, dessen Höhlung mit Mauersteinen gitterförmig ausgesetzt und dessen Wandung mit Feuercanälen durchzogen ist, durch welche er auf bestimmter dem Process besonders günstiger Temperatur erhalten wird. Letztere wird hier, wie in allen übrigen Theilen des Apparats, durch Metallpyrometer controlirt. Der mit Mauersteinen ausgesetzte Thurm, der Regulator, dient dazu, aus dem Gasgemenge, falls es zu hoch erhitzt sein sollte, den Wärmeüberschuss aufzunehmen, oder Wärme an dasselbe abzugeben im Falle die erforderliche Tempe-

ratur noch nicht erreicht worden wäre. Uebrigens hält Deacon in neuester Zeit diesen Regulator für entbehrlich.

Nachdem das Gemenge von Salzsäure und Luft den Regulator an dessen Basis verlassen hat, gelangt es in den Zersetzungsofen. Dieser besteht aus einem gusseisernen Kasten, in welchem sich neun in horizontaler Ebene geordnete Kammern befinden, deren jede in ihrem unteren Theile mit einem Rost, einem falschen Boden, versehen ist. Auf diesem Rost stehen in der ersten Kammer, auch wohl in der zweiten, vertical geordnet Drainröhren, welche in eine heisse concentrirte Auflösung von 2 Mol. Kupfersulfat auf 3 Mol. Natriumsulfat getaucht und dann getrocknet worden sind. Die übrigen Kammern werden von Ziegelstücken oder kleinen Thonkugeln (1·5 cm Durchmesser) erfüllt, welche eine gleiche Behandlung mit Kupfervitriol und Glaubersalz erfahren haben. Der ganze Ofen ist mit einem Luftmantel und dieser von einem mit Feuercanälen durchzogenen Mantel von Mauerwerk umgeben. Dies hat den Zweck, einen Theil der durch Strahlung verloren gehenden Wärme zurückzuhalten. Ein anderer Theil derselben wird in dem Process selbst durch die Verbrennung der Salzsäure ersetzt. — Die erwähnten vertical stehenden Röhren dienen dazu, einer Verstopfung des Apparates durch Eisenoxyd oder Eisenchlorid zu begegnen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass, zumal bei Anwendung eiserner Entwickelungs- und Leitungsapparate für die Salzsäure diese stets Eisenchlorid mit sich führt, von welchem sie auf keine Weise zu befreien ist, bevor sie den Zersetzungsofen betreten hat. In diesem nun setzt sich das mitgeführte Eisen entweder als Chlorid, oder falls die Chlorbildung bereits begonnen hat, d. h. sobald den Gasen Wasserdampf beigemengt ist, als pulverförmiges Eisenoxyd auf dem Kupfersulfat ab. Dieser Eisenstaub fällt aus den verticalen Drainröhren durch den Rost in den darunter befindlichen Hohlraum, von wo er leicht entfernt werden kann. — Es mag hier übrigens beiläufig erwähnt werden, dass Deacon, Privatmittheilungen zufolge, in neuester Zeit die Scheidewände aus dem Zersetzungsofen herausgenommen hat, wodurch er ohne irgend welche Nachtheile eine leichtere Bewegung des Gasstromes erreicht. In einem in Betrieb befindlichen Deacon'schen Apparat welchen der Verfasser (in der Fabrik von Kunheim in Berlin) zu sehen Gelegenheit hatte, waren in der That die Scheidewände und auch die senkrecht stehenden Drainröhren weggelassen worden, ohne dass die Operation während eines mehrmonatlichen Betriebes irgend welche Störung erlitten hätte.

Nachdem das Gasgemisch den Zersetzungsofen passirt hat, besteht es aus Chlor, Wasser, Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff und unverbrannter Salzsäure. Letztere wird condensirt, indem man die Gase, deren Temperatur zuvor durch Luftkühlung erniedrigt worden ist, durch einen gewöhnlichen Salzsäurecondensationsapparat, der mit ver-

dünnter Salzsäure oder Wasser beschickt ist, leitet. Hierauf wird das Gas von dem mitgeführten Wasser durch einen mit Chlorcalcium beschickten Thurm, oder besser einen Cokethurm, in welchem Schwefelsäure niederfliesst, befreit und ist damit zur Absorption in den Chlorkalkkammern fertig. Selbstverständlich ist ein Trockenapparat überflüssig, wenn eine wässerige Flüssigkeit mit Chlor gesättigt werden soll, wie dies bei der Darstellung von chlorsaurem Kalium der Fall ist. Für letzteren Zweck benutzt Kunheim das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor. Das Chlor wird hier durch die Kalkmilch, welche es passirt, so vollständig absorbirt, dass in der dem Exhaustor entströmenden Luft nur Spuren davon enthalten sind. Der Zug in dem ganzen Apparat wird durch irgend eine Saugvorrichtung jenseits der Chlorkalkkammern bewirkt und mittelst eines von Hurter construirten Anemometers gemessen. Letzteres besteht aus einem Uförmigen Rohre von $^5/_{16}$ cm lichter Weite, dessen Schenkel ungefähr 25 cm lang sind. Der eine Schenkel dieser Röhre steht mit dem Gasstrome in Communication, so dass der durch den Strom stattfindende Druck durch Verschiebung der in dem anderen Schenkel befindlichen Flüssigkeit (Aether) angezeigt wird. Die Röhre ist mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Schenkel flach auf eine mit Scala versehene schiefe Ebene befestigt, welche sich an einem mit Libelle versehenen Gestell heben und senken lässt. Der Meniscus der Flüssigkeit ist dadurch auf eine lange Diagonale ausgedehnt und die geringen verticalen Scalentheile sind zu langen horizontalen vergrössert. Kunheim bedient sich einer einfachen senkrecht stehenden, mit Aether gefüllten U-Röhre.

Die grösste Schwierigkeit für die Praxis liegt bei dem Deacon'schen Chlorprocess in dem enormen Gasvolum, mit welchem operirt werden muss, und demgemäss in der Grösse, welche man sich den Chlorkalkkammern zu geben genöthigt sah. Allein auch diesen Hindernissen für die Einführung in die chemische Industrie hat Deacon entgegenzutreten gesucht. Er zwingt nämlich die Gase, ihren Lauf so zu nehmen, dass sie systematisch entchlort werden, indem er ihnen zuerst fast fertigen Chlorkalk, demnächst, je mehr sie ihr Chlor verlieren, immer weniger gesättigten Kalk darbietet, bis sie endlich über frisches Kalkhydrat hinweg vollständig ausgenutzt in die Atmosphäre treten. Die Apparate, durch welche er diese systematische Sättigung des Kalkes erreicht, sind von zweierlei Art. Erstens wendet er Kammern an, in denen der Kalk auf Hürden liegt und welche so mit einander verbunden sind, dass sie der Chlorstrom sämmtlich nach einander durchstreicht. Sobald in der dem Entwickelungsapparate zunächst gelegenen Kammer der Kalk gesättigt ist, wird diese ausser Verbindung mit dem Chlorstrom gesetzt und tritt, mit frischem Kalk beschickt, an das Ende der Kette von Kammern, während unterdessen wieder fast gesättigter Kalk dem concentrirten Theile des Chlorstroms dargeboten wird. Die zweite

Art der methodischen Sättigung ist die folgende, bei welcher das Princip des Kiesofens von Hasenclever und Helbig zur Anwendung kommt.

In einem Thurm befinden sich mehrere Etagen schräg liegender Schieferplatten, welche mit der Verticalen einen kleineren Winkel bilden als die Aussenfläche aufgeschichteten Chlorkalks anzunehmen im Stande ist. In jeder Etage schneidet die Richtung der Platten, welche unter sich parallel liegen, die Richtung der ebenfalls parallelen Platten in der nächst höheren und nächst niederen Etage. Dadurch kommen Zwischenräume zu Stande, welche im Zickzack von unten nach oben verlaufen. Am unteren Ende eines jeden dieser Zwischenräume befindet sich eine Schaufelwelle, durch deren Drehung die Geschwindigkeit eines über die Platten rutschenden Pulvers regulirt werden kann. In diesen Thurm nun wird von oben her mittelst eines Trichters der Kalk geschüttet, welcher von Platte zu Platte rutscht, bis ihn die Rollen am Weiterfallen hindern. Da der fallende Kalk aber keinen so spitzen Winkel mit der Verticalen zu bilden vermag, wie die Platten, so füllt er die Zwischenräume zwischen denselben nicht völlig aus, sondern lässt in jedem Glied des Zickzacks einen keilförmigen Raum, durch welchen nun die Gase von unten her von Etage zu Etage zu steigen gezwungen werden. Es tritt also, indem sich der Kalk in fortwährender, dem Strome entgegengesetzter Bewegung befindet, von oben her frischer Kalk in den Thurm, während aus dessen unterem Theil gesättigter Chlorkalk abfliesst. Um etwaigen Störungen in der Bewegung des Kalkes begegnen zu können, befinden sich an geeigneten Stellen des Thurmes mit Klappen versehene Oeffnungen. Uebrigens dürfte der ganze Apparat schwerlich in der Praxis Eingang finden, da der Chlorkalk in Folge seiner Neigung zusammenzuballen auf einer schrägen Fläche nur träge abwärts gleitet, oftmalige Störungen also unausbleiblich wären.

Den zuletzt beschriebenen Apparat, in geeigneter Weise modificirt, empfiehlt übrigens Deacon auch zur Darstellung von Glaubersalz aus verdünntem Chlor, schwefliger Säure, Wasserdampf und Kochsalz. Er lässt statt des Kalkes durch den für diesen Zweck stark erhitzten Thurm Kochsalz niedergleiten, welchem er ein Gemenge von verdünntem Chlor, schwefliger Säure und Wasserdampf entgegenführt. Die hierbei zurückgebildete Salzsäure wird condensirt und wieder zur Chlorbereitung verwendet, während die durch Oxydation der schwefligen Säure sich bildende Schwefelsäure das Kochsalz in Sulfat verwandelt.

Man hat, als vor fünf Jahren der Deacon'sche Process auftauchte, dessen Durchführbarkeit in der Industrie vielfach bezweifelt und als Hauptschwierigkeiten für seine Ausführung die Unsicherheit in Bezug auf die festzuhaltende Temperatur, die grossen zu bewältigenden Gasmengen und den bedeutenden Kohleverbrauch geltend gemacht. Nachdem jedoch die ersten beiden Schwierigkeiten durch den Erfinder in der geschilderten Weise überwunden worden sind, scheint der Process sich

in der Industrie immer mehr Geltung zu verschaffen. Wenigstens arbeiten im Augenblick in Grossbritannien bereits dreizehn, in Deutschland zwei Fabriken (Kunheim und die Rhenania versuchsweise) nach dem neuen Verfahren. Nach Mittheilungen Deacon's wird aus 1500 Kg Kochsalz mit einem Aufwande von 1000 Kg Kohlenklein über 1000 Kg 35procentiger Chlorkalk gewonnen. Ein kleiner Theil der Salzsäure geht durch noch nicht vollkommen ermittelte Ursachen verloren, während der durch den Apparat unzersetzt hindurchstreichende Antheil vollständig wiedergewonnen wird.

Ausser dem Deacon'schen Process sind noch manche andere Vorschläge gemacht worden, Chlor, zum Theil ohne Beihilfe von Braunstein, zu gewinnen, ohne dass dieselben jedoch in der Praxis acceptirt worden wären. So hoffte Macfarlane[1]) gleichzeitig Soda und Chlor produciren zu können, indem er über ein glühendes Gemenge von Eisenvitriol und Kochsalz Luft leitete. Es bildet sich Natriumsulfat und Eisenchlorür, welches durch den Sauerstoff in Eisenoxyd und Chlor verwandelt wird. Das Gemenge von Natriumsulfat und Eisenoxyd giebt nach der Reduction durch Kohle und dem Auslaugen mit Wasser Natriumhydrat (leicht in Soda zu verwandeln) und Eisensulfid, welches durch Oxydation an der Luft wieder in Eisensulfat übergeht. Clemm[2]) suchte zur Darstellung des Chlors mittelst Braunstein das Chlormagnesium zu verwerthen, welches er mit Braunsteinpulver gemengt durch überhitzten Wasserdampf zersetzte.

Der Chlorkalk, unter welcher Form das freie Chlor allein im Handel erscheint, hat in dem letzten Jahrzehend zu einer Menge Veröffentlichungen Veranlassung gegeben, ohne dass in seiner Darstellungsweise selbst viel geändert worden wäre. Man hat den Ursachen der früher nicht seltenen, oft mit Explosion verbundenen Selbstzersetzungen nachgeforscht und zu deren Vermeidung gerathen, den Kalk nicht zu heiss und nicht bis zur äussersten erreichbaren Grenze zu sättigen, ihn nicht frisch bereitet und nicht zu feucht in Fässern zu verpacken. Das Gas, welches zur Explosion der Chlorkalkfässer Veranlassung giebt, ist als Sauerstoff erkannt worden, während die Masse des Chlorkalks bei seiner Selbstzersetzung in ein Gemenge von Chlorcalcium und Calciumchlorat verwandelt wird. Endlich sind sehr lesenswerthe Abhandlungen mehr wissenschaftlicher Natur über das Wesen des Chlorkalks von Kolb, Riche, Bobierre, Scheurer-Kestner, Tschigianjang, Fricke und Reimer, Crace-Calvert und Göpner veröffentlicht worden, über welche sich leider nicht kurz referiren lässt, da die Untersuchungsresultate zum Theil einander widersprechen und die endgültige

---

[1]) Macfarlane, Dingl. pol. J. CLXXIII, 129. [2]) Clemm, Dingl. pol. J. CLXXIII, 127.

Lösung der Frage nach der Constitution des Chlorkalks noch keineswegs erreicht worden ist.

Kaliumchlorat. Ebenso wenig wie in der Darstellung des Chlorkalks hat sich in den letzten Jahren in der Fabrikation des chlorsauren Kaliums eine wesentliche Aenderung vollzogen. Nach wie vor wird dasselbe überall nach dem ursprünglichen Liebig'schen Verfahren dargestellt, indem man Kalkmilch heiss mit Chlor sättigt und das hierbei neben dem Chlorcalcium entstehende Calciumchlorat durch Chlorkalium zersetzt.

In England, welches die grösste Menge des im Handel vorkommenden chlorsauren Kaliums producirt, wird dasselbe nach Lunge [1]) folgendermaassen gewonnen.

Man bedient sich zur Sättigung der Kalkmilch zweier mit einander verbundener eiserner mit Blei ausgekleideter Cylinder mit Rührvorrichtung. Unter einander und mit dem Chlorentwickler communiciren dieselben durch Röhren derartig, dass sich der Inhalt des einen dem Zustande der höchsten Sättigung nähert, während in dem anderen das etwa unabsorbirt gebliebene Chlor durch frische Kalkmilch aufgenommen wird. Sobald in dem ersten Apparat vollständige Sättigung erreicht ist, wird der Inhalt durch frische Kalkmilch ersetzt und der Chlorstrom gewendet, so dass er das zweite Gefäss jetzt zuerst betritt. Die gewonnene Lauge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium zeigt eine rosenrothe Farbe, welche nach einigen Autoren von Uebermangansäure herrührt, nach anderen (Crace-Calvert) auch bei Fernhaltung allen Mangans auftritt. In der That ist die erwähnte rosenrothe Farbe der Flüssigkeit auch da das Zeichen der vollständigen Sättigung, wo das verwendete Chlor ohne Anwendung von Braunstein dargestellt wird, wie bei Kunheim in Berlin, welcher, wie bereits erwähnt, das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor zur Darstellung von Kaliumchlorat benutzt. Die rothe Flüssigkeit wird nach erfolgter Klärung mit Chlorkalium bis zum Vol.-Gew. 1·28 eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die von den zuerst angeschossenen Krystallen abgelassene Mutterlauge wird abermals auf 1·35 Vol.-Gew. eingedampft, wodurch eine zweite, wenn auch geringere Menge Kaliumchlorat gewonnen wird. Ein Theil (etwa 12 p. C.) des vorhandenen Kaliumchlorats bleibt stets in der Mutterlauge, welche daher auf Chlor zu verarbeiten ist. Die gewonnenen Krystalle enthalten als Verunreinigungen immer noch Chlorcalcium und Eisen. Um diese zu entfernen, löst man das rohe chlorsaure Kalium in möglichst wenig heissem Wasser, giebt zu 10 Hl der Lösung 2·5 Kg Soda und lässt, nachdem der kohlensaure Kalk und das Eisenoxyd sich abgesetzt haben, krystallisiren. Die aus-

---

[1]) Lunge, Dingl. pol. J. CXXCIX, 489.

geschiedenen Krystalle werden in Trockenstuben getrocknet, die grösseren direct in den Handel gebracht, die kleineren aber zwischen Walzen gemahlen. Hierbei kommt es trotz aller angewendeten Vorsicht doch zuweilen zu Explosionen. Es würde sich daher nach Lunge empfehlen, das Salz sofort unter fortwährendem Rühren krystallisiren zu lassen, um es als feines Krystallmehl zu erhalten. Dadurch wäre jedenfalls auch eine leichtere Reinigung zu erzielen, da man die leicht löslichen Salze aus dem Krystallpulver durch einfaches Waschen mit Wasser entfernen könnte.

Während in England bedeutende Mengen von chlorsaurem Kalium fabricirt werden, scheint in Deutschland, wo man übrigens in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, arbeitet, dieser Fabrikationszweig wenig lohnend zu sein. Wenigstens haben mehrere Fabriken denselben in neuester Zeit verlassen müssen. Nach Versuchen, welche von Herrn F. Hobrecker angestellt wurden, erfordern 100 Thle. chlorsauren Kaliums

4431·0	Salzsäure (20° B.),
772·0	Braunstein (65 p. C.),
418·0	Kalk,
72·7	Chlorkalium (92 p. C.),
2262·0	Braunkohle.

Brom.

So bedeutend sich die Production des Broms in den ersten Decennien seiner fabrikmässigen Gewinnung gesteigert hatte, so leicht auch grosse Mengen dieses Körpers der Industrie zugänglich gemacht werden könnten, so wenig hat in den letzt verflossenen Jahren seine Anwendung in der Gewerbthätigkeit und demgemäss seine Production an Umfang gewonnen. Während man anfänglich im Material für seine Darstellung auf die Mutterlaugen der Salinen und des Meerwassers, zumal des bromreichen, aber den Centren für den Consum chemischer Producte zu fern liegenden Todten Meeres beschränkt war, hat sich seit seiner Auffindung in den Mutterlaugen der Stassfurter Abraumsalze eine Fundgrube aufgethan, deren Ausbeutung sich ganz dem Consum anzupassen im Stande ist. Trotz der Menge Brom, welche in Stassfurt gewonnen werden kann, ist dessen Darstellung für die dortige Kaliindustrie doch nur ein Nebenzweig, da bei seinem geringen Verbrauch und niederen Handelswerth die Herstellungskosten nur wenig hinter dem Preise, welchen es im Handel hat, zurückbleiben. Die Ausbeutung der Stassfurter Abraumsalze auf Brom datirt aus dem Jahre 1865, in welchem A. Frank diesen Industriezweig dort einführte, um sowohl der Concurrenz der Kelp- und Salinenkaliindustrie um so wirksamer

begegnen zu können, als auch in der Hoffnung, das Jod aus der Farbenindustrie zu verdrängen.

Als in Folge zu massenhafter Anlegung von Fabriken, welche die Ausbeutung der Abraumsalze bezweckten, eine Ueberproduction von Kalisalzen stattfand, sahen auch andere Fabriken sich veranlasst, zur Zugutemachung ihrer Mutterlaugen die Fabrikation von Brom aufzunehmen, ohne indessen nennenswerthe Resultate in dieser Richtung zu erlangen.

Reiche Bromquellen wurden auch in Amerika entdeckt und werden mit grossem Erfolge ausgebeutet. Das Product gelangt jedoch nicht als flüssiges Brom nach Europa, da die Schiffe es nicht leicht an Bord nehmen. Vielmehr wird es als Bromkalium ausgeführt. So bedeutend das in Nordamerika producirte Bromquantum ist, so entbehrt die Befürchtung, dass die Stassfurter Bromindustrie dadurch nennenswerth gedrückt werden möge, doch jeglichen Grundes. Denn während das Brom in Nordamerika als Hauptproduct gewonnen wird, spielt es in Stassfurt nur die Rolle eines Nebenproductes der Kaliumindustrie (E. Schering).

Der Verbrauch des Broms und seiner Verbindungen beruht jetzt auf der Anwendung, welche davon in der Medicin, der Photographie und der wissenschaftlichen Chemie gemacht wird. Die Hoffnung, seine Kohlenwasserstoffverbindungen an Stelle der entsprechenden Jodide in der Theerfarbenindustrie zur ausgedehnten Verwendung gelangen zu sehen, hat sich trotz des zeitweilig so bedeutend gesteigerten Preises des Jods nicht erfüllt. Zwar hat A. W. Hofmann[1]) ein Hinderniss, welches der Verwendbarkeit von Bromäthyl und Brommethyl zu dem angedeuteten Zwecke im Wege stand, die grosse Flüchtigkeit dieser Verbindungen nämlich, dadurch hinweggeräumt, dass er vorschlug, das bei weit höherer Temperatur (120°) siedende Bromamyl gleichzeitig mit Methylalkohol oder Aethylalkohol auf die zu methylirenden oder zu äthylirenden Farbbasen einwirken zu lassen, wobei Bromäthyl oder Brommethyl neben Amylalkohol gebildet wird; allein die geringe Reactionsfähigkeit der Bromide gegenüber den Jodiden, der geringere Glanz der mit Hilfe der Bromide gewonnenen Farben, die Schwierigkeit, in Folge der Flüchtigkeit des Broms dasselbe so vollständig wie das Jod wieder zu gewinnen, haben eine wirksame Concurrenz des Broms mit dem Jod auf diesem Felde bisher vereitelt. Indessen ist die Hoffnung noch nicht aufzugeben, dass bei weiter ausgedehnten Erfahrungen auch das Brom in der Farbenindustrie die von ihm erwartete Wichtigkeit erlangen werde, da auch jetzt noch einige englische und deutsche Fabriken ein Gemenge von Bromäthyl, welches etwa bei der Temperatur des Jodmethyls siedet, und Brommethyl zur Anwendung bringen. Jedenfalls wird dem

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. Chem. Ges. 1869, 441.

Berichterstatter von competenter Seite mitgetheilt, dass die tinctoriale Industrie in Huddersfield und in Barmen noch immer grosse Quantitäten Brom von Stassfurt bezieht. — Die Verwendung endlich, welche das Brom in der Form von Bromwasser als Desinfectionsmittel während des nordamerikanischen und des deutsch-französischen Krieges gefunden hat, ist ebenfalls eine beschränkte geblieben, obwohl sich mancherlei Vorzüge des Broms vor dem Chlorkalk herausgestellt haben. In Lazarethen zumal ist der Gebrauch des Broms als desinficirendes Agens mit viel weniger Unbequemlichkeiten für die Respirationsorgane der Kranken verknüpft, als sie das Chlor mit sich bringt.

Trotzdem, wie gesagt, das Brom in der Grossindustrie fast keine Anwendung findet, ist seine Production doch immerhin eine ziemlich bedeutende, wie aus den Angaben Chandler's [1]) hervorgeht, denen zufolge 1869 und 1870 allein in Nordamerika jährlich 62 500 Kg Brom gewonnen wurden (namentlich in Tarentum, Sligo, Natrona, Pomeroy, Ohio und Kanawha). Stassfurt producirte im Jahre 1873 20 000 Kg, England und Frankreich zusammen etwa ebenso viel.

Nach dem Vorhergehenden kann es nicht befremden, dass auch über Methoden der Bromgewinnung wenig Neues zu berichten ist.

Für England liess sich Leisler [2]) ein Verfahren für Gewinnung von Brom (und Jod) patentiren, welches darin besteht, dass man unter Anwendung von Salzsäure und Kaliumbichromat in einer Blase aus Eisen, welche mit einem bleiernen oder thönernen Helm versehen ist, die bromhaltige Lauge zersetzt und das auftretende Brom mit Wasserdampf in einen mit Eisendrehspähnen beschickten Recipienten bläst. Hier bildet sich Bromeisen, welches sich in dem mit übergegangenen Wasser löst und entweder nach den gewöhnlichen Verfahrungsarten in andere Brommetalle verwandelt oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat auf Brom verarbeitet werden kann. Zur Anwendung scheint dies Verfahren nie gelangt zu sein, da es sich wenigstens für Deutschland als zu kostspielig erwiesen hat.

Man schloss sich daher [3]) in Stassfurt der Methode der Bromgewinnung in den Salinen (Schönebeck, Artern, Neusalzwerke) an, welche in folgenden Operationen besteht. Die 35^0 B. starke, durch Erkalten von Chlorcalcium möglichst befreite Carnallit-Mutterlauge wird durch weiteres Eindampfen auf 40^0 B concentrirt. (Nach Frank darf man jedoch in der Concentration nicht so weit gehen, da in Folge der theilweisen Ueberhitzung der Lauge am Pfannenboden ein Verlust an Brom in Form von Bromwasserstoff unausbleiblich ist.) Beim Erkalten bis 25^0 krystallisirt dann eine Menge Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6H_2O$) aus, und die nun bleibende Mutterlauge enthält

[1]) H. Chandler, Chem. News 1871. Nro. 586, 77. [2]) L. Leisler, Dingl. pol. J. CLXXIX, 386; Wagn. Jahresber. 1866, 179. [3]) F. Michel, Wagn. Jahresber. 1867, 194.

0·3 bis 0·5 p. C. Brom als Brommagnesium. Sie wird in einem Sandsteinapparat ähnlich denen, welche für die Chlorbereitung Anwendung finden, mit der entsprechenden Menge Braunstein und Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten eines Dampfstromes erhitzt. Die sich etwa eine Viertelstunde nach Beginn des Dampfeinleitens entwickelnden rothen Dämpfe werden in einem mit Wasser gekühlten bleiernen Schlangenrohr condensirt und in vorgeschlagenen Woulff'schen Flaschen als flüssiges Brom aufgefangen. Zur weiteren Reinigung wird das rohe Brom aus Glasretorten destillirt. Ein Sandsteinapparat kann innerhalb 24 Stunden sechs Mal beschickt werden. — Um das gewonnene Brom frei von Chlor zu haben, schüttelt man es mit einer Lösung von Bromkalium, aus welchem eine dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Brom in Freiheit gesetzt wird, während Chlorkalium entsteht. (Falières.)

Da Kühlröhren von Blei durch flüssiges Brom sehr rasch zerstört werden, wenngleich Bromdämpfe darauf nur wenig einwirken, so wendet Frank[1]) Kühlröhren aus Thon an. Um eine Scheidung des Broms von dem gleichzeitig auftretenden Chlorbrom zu erzielen, vermeidet er eine zu vollständige Abkühlung und leitet die flüchtigeren Producte, in welchen das Chlor enthalten ist, in ein mit Eisendrehspähnen oder Kalilauge beschicktes Gefäss. Das in der ersten Vorlage erhaltene Rohbrom wird dann zur vollständigen Reinigung durch fractionirte Destillation von noch beigemengtem Chlor und schwer flüchtigen organischen Bromiden, welche fast immer vorhanden sind, befreit.

Noch sind einige Methoden für die Darstellung der Bromide, der Alkali- und Erdalkalimetalle zu registriren. So rathen Henner und v. Hohenhausen[2]), behufs Darstellung von Bromcalcium, Brombarium, Bromstrontium die in Wasser vertheilten Hydrate mit Brom zu zersetzen, bis zum Entstehen von Krystallen einzudampfen und die Lauge mit Alkohol zu versetzen, wodurch der letzte Antheil bromsauren Salzes ausgefällt wird. Aus der Lauge gewinnt man das betreffende Bromid, und noch mehr durch Erhitzen des gebildeten Bromates mit Kohle.

C. Wendler[3]) schlägt vor, die Bromide der Erdalkalimetalle nach der erprobten Methode der Darstellung der betreffenden Jodide von Rud. Wagner durch Einwirkung von Brom auf die schwefligsauren Salze zu bereiten.

Boedeker stellt nach A. Faust[4]) die Bromsalze folgendermaassen dar: Bromschwefel wird aus 20 Thln. Schwefelblumen und 240 Thln. Brom bereitet und allmälig in eine aus 140 Thln. Aetzkalk gebildete Kalkmilch oder eine entsprechende Barytlösung gegossen. Der Bromschwefel zersetzt sich hier mit dem Erdalkalihydrat in Brommetall und

---

[1]) Privatmittheilung. [2]) Henner u. v. Hohenhausen, Dingl. pol. J. CLXXIII, 360; Wagn. Jahresber. 1864, 221. [3]) C. Wendler, Wagn. Jahresber. 1863, 291. [4]) A. Faust, Archiv d. Pharm. CLXXXI, 216; Wagn. Jahresber. 1867, 196.

schwefelsaures Salz. Letzteres wird von der Flüssigkeit getrennt, bei Anwendung von Kalk nach Zusatz von Alkohol. Die erhaltene Bromcalcium- oder Brombariumlauge kann nun entweder zur Gewinnung des gelösten Salzes oder zur Darstellung von Bromnatrium, Bromkalium oder Bromammonium dadurch benutzt werden, dass man sie mit den betreffenden Carbonaten oder Sulfaten ausfällt.

Um Bromnatrium zu gewinnen, stellt man nach Casthélaz [1]) zuerst Bromammonium durch Eintröpfeln von Brom in Ammoniakflüssigkeit dar und zersetzt dieses durch eine dem Brom äquivalente Menge kaustischen oder kohlensauren Natrons.

Endlich macht Falières [2]) darauf aufmerksam, dass man aus Bromkalium etwa vorhandenes Jod dadurch abscheiden könne, dass man die Lösung mit Brom schüttele.

Von allen hier angeführten Darstellungsmodificationen für die Bromide, zumal das am meisten gebrauchte Bromkalium, kommt im Grossen wohl keine in Anwendung. Vielmehr bedient man sich in der That entweder der Umsetzung zwischen Eisenbromürbromid und Kaliumcarbonat oder man leitet Bromdämpfe in Kalilauge und zersetzt das hier gleichzeitig mit dem Kaliumbromid entstehende bromsaure Kalium durch Glühen mit Kohlepulver. Zweckmässig übrigens wird die Darstellung von Bromkalium (und Eisenbromiden) gleich mit der Fabrikation des Broms verbunden. Schon seit dem Jahre 1867 condensirt Frank das Brom in drei Woulff'schen Flaschen, deren erste das (wenig gekühlte) flüssige Brom aufnimmt, während die zweite Bromkaliumlauge resp. Eisenbromürlauge, die dritte Kalilauge resp. Eisendrehspähne enthält. Die aus der ersten wenig gekühlten Vorlage entweichenden chlorhaltigen Bromdämpfe gehen durch die Bromidlösung, geben hier ihr Chlor ab, an dessen Stelle Brom aus den Bromiden tritt und gelangen als reines Brom in die in der dritten Vorlage enthaltenen Eisendrehspähne resp. Kalilauge, so dass hier sofort reine Bromverbindungen gewonnen werden.

Wie bereits erwähnt, wird ein grosser Theil des Bromkaliums aus Eisenbromürbromid dargestellt. Die Fabrikanten von Bromkalium haben nicht nothwendig, dieses Präparat unter Anwendung condensirten Broms selbst zu bereiten. Es wird vielmehr in den Stassfurter Bromfabriken selbst dargestellt und als teigartige Masse von 65 bis 70 p. C. Brom in den Handel gebracht. Da es in Steintöpfen, Blechgefässen, selbst Holzfässern verpackt werden kann, so eignet sich das Brom in dieser Form ganz vorzüglich für den Transport gegenüber der Kostspieligkeit der Verpackung und Gefahr bei der Versendung des freien flüssigen Broms.

---

[1]) Casthélaz, Monit. scientif. 1870, 65; Chem. News 1870, Nro. 532, 58; Nro. 547, 238, Wagn. Jahresber. 1870, 195. [2]) Falières, Wagn. Jahresber. 1872, 274.

Als gewissermaassen auch zu den Brompräparaten gehörig, mögen hier noch die künstlich hergestellten Salzgemische Erwähnung finden, welche neuerdings nach Maassgabe der Zusammensetzung der aus Mineralquellen erhaltenen Badesalze dargestellt werden. In Wien wurden beispielsweise Kreuznacher Mutterlauge und Mutterlaugensalz, Koesener, Wittekinder u. s. w. Badesalz durch Frank resp. die Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall zur Ausstellung gebracht.

Endlich mag an dieser Stelle noch der Maassregeln Erwähnung geschehen, durch welche es möglich ist, die in der Bromfabrikation beschäftigten Arbeiter vor dem nachtheiligen Einflusse des Broms zu schützen. Es hat sich in der That herausgestellt, dass bei Anwendung derselben keine Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter zu besorgen ist.

Vor allen Dingen ist natürlich bei der Auswahl der Arbeiter darauf zu achten, dass dieselben wohlausgebildete Respirationsorgane haben und keine Veranlagung zu asthmatischen Leiden oder catarrhalischen Affectionen besitzen. Demnächst ist den Arbeitern der Genuss von Spirituosen aufs Strengste zu untersagen, da die durch dieselben bedingte Reizbarkeit der Schleimhäute ausserordentlich gefährlich ist. Dagegen ist ihnen reichlicher Genuss fetter und schleimiger Speisen — Butter, Speck — neben im Uebrigen kräftiger Nahrung anzurathen.

Da es sich herausgestellt hat, dass sich die Arbeiter der ihnen zur Disposition gestellten Respiratoren nicht bedienen, höchstens beim Umgiessen grösserer Brommengen ein Tuch um Mund und Nase binden, so ist die wichtigste Aufgabe die Herstellung einer kräftigen Ventilation in allen Fabrikationsräumen. Durch diese ist es in Verbindung mti jenen diätetischen Maassregeln gelungen, in Stassfurt während der acht Jahre des Bestehens der dortigen Bromindustrie die Arbeiter gesund zu erhalten, so lange sie sich des Genusses von geistigen Getränken enthielten. (Frank.)

[Der Herausgeber dieses Berichtes hat bei einem Ausfluge nach Stassfurt in der jüngsten Zeit Gelegenheit gehabt, auch die Werkstätten der Frank'schen Bromfabrik zu besuchen und es sei ihm gestattet, dem vorstehenden, in grossen Zügen gefassten Aufsatze noch einige Ergebnisse seiner eigenen Beobachtung anzureihen, um das Bild auch im Einzelnen auszuführen.

Die Destillation der Brommutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure geschieht in grossen, würfelförmigen Steingefässen aus einem Stück, welche für den Fall des Springens mit Eisenstäben umgürtet sind. Durchschnittlich haben diese Gefässe eine Capacität von 3 cbm. In einiger Entfernung von dem Boden ist eine durchlöcherte Platte

von demselben Stein eingefügt, auf welcher der Braunstein in nussgrossen Stücken aufgeschichtet wird. Die Steinkufe ist durch eine wuchtige Platte von demselben Material geschlossen, welche mittelst eines über eine Rolle geschlungenen Seiles mit Gegengewicht gehoben wird. In dieser Platte sitzt ein dickes Steinzeugrohr für die Einführung von Wasserdampf; sie ist überdies mit einem Mannloch sowie mit einer Oeffnung zum Eingiessen der Bromlauge und der verdünnten Schwefelsäure versehen und hat ferner eine Oeffnung, durch welche die in Freiheit gesetzten Bromdämpfe entweichen können.

Nur wenige Steine eignen sich für die Construction dieser Destillirgefässe. Als man die Bromfabrikation in Stassfurt begann, hatte man in der That grosse Noth, die rechte Sorte zu finden. Fast alle versuchsweise angewendeten Steine liessen nach einiger Zeit die Chlormanganlösung durchsickern und mussten zur Beseitigung dieses Uebelstandes getheert werden. Allein hierdurch entstand der andere Nachtheil, dass durch Umwandlung der Theerkohlenwasserstoffe in Bromsubstitute erhebliche Mengen von Brom verloren gingen und das Brom selbst verunreinigt wurde. Dr. Frank schätzt den Verlust für jede neue Theerung auf beiläufig 50 Kg Brom. Neuerdings hat man in der Nähe der Porta Westphalica einen Stein gefunden, welcher dieser kostspieligen Vorbereitung nicht bedarf und direct angewendet werden kann. Nichtsdestoweniger ist der hohe Preis dieser Steinkufen Veranlassung gewesen, dass man seit einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt ist, Destillationsgefässe aus grossen Schieferplatten zusammenzusetzen, welche mittelst eiserner Bänder zusammengeschraubt werden. Zu endgültigen Ergebnissen haben diese Versuche noch nicht geführt.

Die Bromlaugen befinden sich in einem grossen, über den Destillirgefässen gelegenen Reservoir, in welchem sie durch eine Dampfspirale vorgewärmt werden können. Der Stand der Lauge wird durch einen Schwimmer angezeigt: an demselben ist ein Seil befestigt, welches sich über eine Rolle schlingt und am anderen Ende ein über eine Scala gleitendes Gewicht trägt, so dass der Arbeiter bei der Beschickung der Destillirgefässe nur den Weg dieses Gewichtes zu beobachten hat.

Der Steindeckel schliesst durch sein eigenes Gewicht, kann aber durch aufgelegte Gewichte noch weiter beschwert werden; die Fugen sind überdies mit plastischem Thon verstrichen. Der Deckel wird, wie bereits bemerkt, durch ein Gegengewicht gehoben, aber nur dann, wenn der Apparat von Neuem mit Braunstein gefüllt wird. Die Füllung beträgt etwa 4 Ctr., welche Quantität für eine ganze Reihe von Operationen ausreicht. Nicht alle Braunsteinsorten taugen für diesen Zweck, mittelhartes Mineral eignet sich am besten. Die übrige Beschickung sowohl mit Bromlauge als auch mit Schwefelsäure erfolgt durch eine der kleinen Oeffnungen in dem Steindeckel, welche unmittelbar nach dem Einfüllen durch einen mit Eisengewichten beschwerten Thonballen geschlossen

wird. Sobald der Apparat in geeigneter Weise „verpackt“ ist, lässt man den Wasserdampf einströmen und alsbald entweichen reichliche Mengen von Bromdämpfen durch das in die zweite Oeffnung der Steinplatte eingefügte Bleirohr, welches nach einer von kaltem Wasser umspülten Serpentine führt, in welcher sich das Brom verdichtet. Die ursprüngliche Bleiserpentine ist längst durch einen Apparat von Steinzeug ersetzt worden. Anfangs wurden die ausgezeichneten aber sehr theuern Steinzeugschlangen der englischen Fabrik „Lambeth Potteries“ angewendet, jetzt bedient man sich deutscher Apparate und es werden zumal die von der Firma Jannasch in Bernburg gelieferten sehr geschätzt. Das untere Ende der Steinzeugserpentine mündet mittelst eines gebogenen Glasvorstosses in die mittlere Tubulatur einer grossen dreihalsigen Woulff'schen Flasche von beiläufig 8 l Capacität, in welcher sich Brom und Bromwasser ansammeln. In die eine seitliche Tubulatur ist ein verschiebbarer Glasheber befestigt, mit Hilfe dessen das Bromwasser in Krüge von Steinzeug entleert werden kann; von der anderen Tubulatur geht ein gebogenes Glasrohr bis auf den Boden eines nach oben sich conisch erweiternden Eisengefässes, welches mit Wasser und Eisenbohrspähnen gefüllt ist. Bromdämpfe, welche sich in der Flasche nicht verdichtet haben, werden von dem Eisen fixirt. Das so gebildete unreine und chlorhaltige Eisenbromid wird, ebenso wie das abgehobene Bromwasser bei der nächsten Operation wieder in die Destillirgefässe gegeben.

Bei der Destillation entwickelt sich im Anfang fast nur Brom, in den letzten Stadien der Operation kommt zuerst Chlorbrom und endlich, wenn kein Brom mehr in dem Apparate vorhanden ist, reines Chlor. Herr Dr. Frank hatte die Güte, zur Instruction des Verfassers eine Operation zu Ende führen zu lassen, so dass die drei verschiedenen Phasen des Processes, durch die Farbe des Gases in dem Glasvorstosse leicht zu unterscheiden, zur Anschauung kamen. In dem regelmässigen Fabrikbetrieb geht man indessen höchstens bis zur beginnenden Entwickelung von Chlorbrom. Der Arbeiter in den Bromwerkstätten erhält ausser seiner Löhnung noch eine Prämie auf das abgelieferte Brom; es liegt daher in seinem Interesse, eine möglichst grosse Anzahl von Operationen auszuführen und da die Bromlauge in genügender Menge zur Verfügung steht, so unterbricht er die Operation, sobald die Destillation des Broms erlahmt; auch ist die Menge der Schwefelsäure, welche man einfliessen lässt, so berechnet, dass sie eben noch für die Freimachung der in einer Beschickung enthaltenen Brommenge ausreicht. Hiernach sollte das gewonnene Brom eigentlich kein Chlor enthalten. In der Praxis findet man aber, dass sich offenbar wegen unvollkommener Mischung der in Wirksamkeit tretenden Agentien auch schon in den früheren Stadien der Destillation Chlorbrom entbindet. Auffallend ist auch die erhebliche Menge von Säure (Salzsäure ?) welche gegen das

Ende der Operation auftritt und in dem Eisengefässe eine so reichliche Wasserstoffentwickelung bedingt, dass die Masse in demselben stark aufschäumt. Um Verlust durch Ueberlaufen zu vermeiden, ist in einer Entfernung von einigen Centimetern unterhalb des oberen Randes des Eisengefässes eine breite geschweifte Krämpe angegossen, in welcher sich die überschäumende Flüssigkeit sammelt, um durch eine seitliche Ansatzröhre in einen Krug von Steinzeug abzufliessen.

Eine Operation, welche beiläufig zwei Stunden in Anspruch nimmt, liefert von 2·0 bis 2·5 Kg Brom. Die beiden Bromlaboratorien in Stassfurt und Leopoldshall sind so eingerichtet, dass sie im Stande sind, in 24 Stunden 500 Kg fertigzustellen, doch wurde bisher ein so grosses Quantum nie fabricirt.

Von ganz besonderem Interesse sind die Vorrichtungen für die Ventilation der Bromwerkstätten. Der kritische Moment ist der der Entleerung der Manganlaugen aus den Steinkufen, da diese Flüssigkeit immer noch eine reichliche Menge von Brom- und Chlordämpfen aushaucht. Aber diese Operation vollzieht sich ohne die allergeringste Belästigung des Arbeiters. Längs der Reihe der Destillirgefässe läuft ein gemauerter Canal hin, durch welchen der grosse Schornstein der Fabrik einen mächtigen Luftstrom in entgegengesetzter Richtung zur ablaufenden Lauge hindurchzieht. Der Canal liegt so, dass die Abflussöffnungen der Steinkufen in denselben münden. Vor jeder Kufe befindet sich in der Verdachung des Canals ein Schieber, welchen man auszieht, wenn der Zapfen ausgeschlagen werden soll. Der Zug ist so mächtig, dass selbst, wenn der Schieber nicht alsbald wieder geschlossen wird, der Arbeiter gleichwohl von den Dämpfen, die sich aus der ausströmenden Manganlauge entwickeln, nicht im Entferntesten behelligt wird. Die Werkstätten riechen unverkennbar nach Brom, allein der Geruch ist weit schwächer, als er beim Bromiren organischer Substanzen des Oefteren in unseren wissenschaftlichen Laboratorien verspürt wird.

Das Rohbrom enthält, wie bereits bemerkt, stets etwas Chlor, selbst wenn man, wie dies in Stassfurt geschieht, die Woulff'sche Flasche gegen das Ende der Operation hin sich etwas erwärmen lässt, um das flüchtige Chlorbrom in die Eisenspähne zu jagen. Es muss daher noch einer Rectification unterworfen werden. Diese geschieht in Glasretorten von beiläufig 15 l Inhalt, deren Hälse in von kaltem Wasser umspülte gläserne Vorlagen eingekittet sind. Eine jede Retorte sitzt in einer besonderen Sandcapelle, damit, wenn eine Retorte springt — und derartige Unfälle können nicht vermieden werden — der Schaden möglichst beschränkt bleibt. Nur eine kleine wässerige Fraction ist chlorhaltig: sie wird entfernt und wieder mit in die Steinkufen gegeben. Die Rectification nimmt etwa 24 Stunden in Anspruch. Die Atmosphäre in dem Rectificationsraume, da jeder Luftzug sorgfältig vermieden werden muss, ist angreifender, als in den Destillationslocalen. Indessen hat der Arbeiter

den Raum nur periodisch zu betreten. Ueberdies sind besondere Vorrichtungen vorhanden, welche ihm gestatten, das Brom sowohl aus den Woulff'schen Flaschen in die Retorten als auch aus den Vorlagen in die zur Versendung bestimmten Gefässe überzugiessen, ohne dass er von den Bromdämpfen, welche sich bei diesen Operationen reichlich entwickeln, getroffen wird. Das Umgiessen geschieht in Holzkästen, durch welche der grosse Fabrikschornstein einen heftigen Luftstrom hindurchsaugt. Die Arbeiter erlangen aber bald in diesen Manipulationen eine solche Gewandtheit und Sicherheit, dass sie sich damit begnügen, die Respirationsorgane mit einem feuchten Tuche zu verbinden und verschmähen es oft der ihnen gebotenen Ventilationsvorrichtungen sich zu bedienen.

Das Brom wird in Stassfurt in starken Glasflaschen von 2·5 Kg versendet. Die gut eingeriebenen Stöpsel werden mit Schellack vergossen, dann mit Thonkitt lutirt und mit Pergamentpapier verbunden. 4 oder 12 solcher Flaschen werden in einer Kiste verpackt. A. W. H.]

Jod.

Die schnelle Verbreitung, welche die mit Hilfe der Kohlenwasserstoffjodide dargestellten prachtvollen violetten, blauen und grünen Theerfarbstoffe gefunden haben, ist Veranlassung gewesen, dass der Bedarf an Jod sich in den letzten Jahren um ein Bedeutendes gesteigert hat. Mit diesem Wachsthum des Consums konnte die Production von Jod aus nahe liegenden Ursachen nicht gleichen Schritt halten, was nothwendigerweise eine bedeutende Steigerung des Handelswerthes dieses in der Natur verhältnissmässig in nur geringer Menge auftretenden Körpers zur Folge hatte. Seine Kostbarkeit wurde noch dadurch vermehrt, dass die Hauptquellen für seine Gewinnung, die Tangaschen Englands und Frankreichs (Kelp, Varec), für die Producenten bedeutend an Rentabilität verloren haben. Denn während früher diese Tangaschen einen bedeutenden Theil des Bedarfs an Kalisalzen zu decken hatten, ist seit der Ausbeutung der bekannten Stassfurter Abraumsalze die Gewinnung der Kaliumverbindungen aus Seetangaschen so wenig lohnend geworden, dass der dadurch bewirkte Ausfall in der Rentabilität der Kelpindustrie auf das so sehr begehrte Jod geschlagen werden musste[1]). Die Hoffnung, den durch die erwähnten Ursachen erhöhten

[1]) Einem Briefe von Hrn. Edw. Stanford in Glasgow an Hrn. Prof. A. W. Hofmann zufolge kostete 1863 die Tonne Chlorkalium 21 £ 13 s., in den 10 folgenden Jahren im Durchschnitt 15 £. 15 s.; jetzt kostet die Tonne 7 £. 10 s. Diesem Sinken im Preise entspricht eine Preissteigerung beim Jod: 1863 kostete die Unze $4^1/_4$ d., im Durchschnitt der folgenden 10 Jahre 7 d., jetzt dagegen ist der Preis für die Unze 1 s. 3 d.

Handelswerth des Jodes dadurch wieder sinken zu sehen, dass man in dem letzten Jahrzehnt angefangen hat, eine neue Quelle für dasselbe, die Mutterlaugen des Chilisalpeters auszubeuten, hat leider nicht die erwartete Erfüllung gefunden, da die Gewinnung von Jod aus Chilisalpeter nur wenig zugenommen hat, ja einige Raffinerien, welche die Ausbeutung ihrer jodhaltigen Mutterlaugen begonnen hatten, dieselbe wieder aufgegeben haben[1]. Auf der anderen Seite hat die Farbenindustrie weitgreifende Versuche gemacht, Wege aufzufinden, auf denen sie der Verwendung des Jods entrathen könnte. Ist ihr nun auch der Versuch, das Brom dem Jod zu substituiren, nicht gelungen (siehe Brom), so ist man in neuester Zeit auf anderen Wegen dennoch dahin gelangt, die prachtvollsten violetten, blauen und grünen Theerfarben ohne Jod darzustellen. Dessenungeachtet hat sich der Preis des Jodes bisher nicht bedeutend gemindert, da die Verfahren, die betreffenden Farben ohne Jod darzustellen, noch keineswegs von allen Etablissements angenommen worden sind.

Ausser in der Farbenindustrie findet das Jod Verwendung in der wissenschaftlichen Chemie, für welche dieser Körper von enormer Wichtigkeit geworden ist; ferner in der Photographie und der Medicin.

Von Quellen, welche der Jodproduction in neuerer Zeit erschlossen worden sind, ist bereits der Mutterlaugen des Chilisalpeters Erwähnung gethan worden. Andere von irgend erheblicher Ergiebigkeit hat man nicht entdeckt. Zwar weist Leuchs[2] nach, dass der Gichtstaub der Eisenhohöfen neben anderen löslichen Salzen auch Jodverbindungen enthält. So fand er im Gichtrauch der Rosenberger Hütte bei Sulzbach 0·034, der Komoraner Hütte bei Herzowitz 0·042, der Kreuzthaler Hütte 0·146 pr. Mille Jod und berechnete, dass man auf der erstgenannten Hütte jährlich 35½ Pfd. Jod gewinnen könnte. Allein selbst für den unwahrscheinlichen Fall, dass sich dieses Vorkommen gewinnbringend verwerthen liesse, würde die dadurch zu erwartende Gesammtproduction doch immerhin eine nur ganz unbedeutende sein.

Was die Gesammtproduction des Jodes anbetrifft, so sind wenige Zahlenangaben bekannt geworden, aus denen sich ein Schluss auf die Höhe derselben ziehen liesse. Weitaus die grösste Menge wird in England und Frankreich gewonnen. Im Jahre 1871 belief sich das in Grossbritannien producirte Quantum auf 114 799 Pfd., wovon $^{9}/_{10}$ auf

---

[1] Nach Privatmittheilungen des Hrn. E. Schering ist jedoch die Jodproduction aus den Salpetermutterlaugen in neuester Zeit wieder in der Zunahme begriffen. Eine Peruanische Salpeterraffinerie, welche das Jod mittelst sauren schwefligsauren Natriums und Kupfersulfat als Kupferjodür abscheidet, hat beispielsweise im Jahre 1873 15000 Kg Jodkupfer in den Handel gebracht und wird ihre Production im laufenden Jahre auf 50 000 Kg Kupferjodür, entsprechend 30 000 Kg Jod steigern.

[2] Leuchs, Deutsch. Industr.-Ztg. 1868, 408; Wagn. Jahresber. 1868, 15.

Glasgow kommen. Die eine der dort arbeitenden Fabriken (W. Paterson) stellte im Jahre 1867 allein 112 000 Pfund hiervon dar [1]) In Frankreich wurden im Jahre 1867 55 600 Kg gewonnen, also etwas weniger als in England.

Aus Chilisalpeter wurden im Jahre 1868 in Tarapaca täglich 40 Kg (Balard), entsprechend einer Jahresproduction von 290 bis 300 Ctnr., gewonnen. Dieses Quantum mag sich indessen noch bedeutend reduciren, wenn man bedenkt, dass Sticht [2]) in einer Probe chilenischen Jods nur 50 p. C. Jod fand.

In den Methoden der Jodgewinnung hat sich trotz mancherlei Vorschlägen, dieselben zu verbessern, wesentlich nicht viel geändert.

In dem Berichte zur Londoner Ausstellung 1862 beschreibt A. W. Hofmann das damals mit Eifer aufgenommene, auch von der Jury prämirte Verfahren der Ausnutzung der Tange von Stanford, welches darin besteht, dass man die Fucusarten destillirt und sowohl die hierbei auftretenden Destillationsproducte als die zurückbleibende Kohle mit ihren Aschenbestandtheilen zugute macht. Nach diesem Verfahren wurden aus 20 000 Ctrn. Tang 12 860 l Brenzöle, 31 000 cbm Leuchtgas und 26 Ctr. Jod neben anderen weniger wichtigen Producten gewonnen [3]). Allein trotz des günstigen Prognostikons, welches Fachkenner dieser Methode bei ihrem Bekanntwerden glaubten stellen zu dürfen, hat sich dieselbe augenscheinlich in der Praxis nur wenig bewährt. Die Klippe, an welcher das Verfahren gescheitert ist, war der schwierige und kostspielige Transport der Algen, in denen bei geringem Gehalt an festen Stoffen immer eine bedeutende Menge von Wasser befördert werden musste. Zwar hat Moride [4]) versucht, jene Methode zu verbessern, indem er vorschlug, die Tange mittelst tragbarer Oefen am Fundorte zu rösten, um ihr Gewicht zu vermindern, allein man hat seitdem nichts weiter von der Destillation der Tange und aus deren Kohle dargestelltem Jod gehört.

Die Methode der Gewinnung des Jods aus den Kelpmutterlaugen ist dieselbe, längst bekannte geblieben, es ist daher über sie kein Wort zu verlieren. Neue Verfahrungsarten, welche vorgeschlagen worden sind, haben nichts in der Darstellungsweise ändern können. Von diesen zum Vorschlag gekommenen Methoden sei die von Lauroy erwähnt [5]). Derselbe sättigt die Mutterlauge des Varec mit Salzsäure, entfernt den dadurch entstehenden Niederschlag und leitet in die klare Flüssigkeit salpetrige Säure und Untersalpetersäure. Dadurch wird Jod gefällt, während die gleichzeitig vorhandenen Bromide nicht zersetzt werden.

---

[1]) Deutsch. Industr.-Ztg. 1867, 8. [2]) Sticht, Wagn. Jahresber. 1869, 221. [3]) Wagn. Jahresber. 1864, 186 (aus Journal de chim. médic.). [4]) Moride, Compt rend. LXII, 1002; Monit. scientif. 1866, 445. [5]) Lauroy, Monit. scientif. 1868, 1042.

Die Methode der Jodgewinnung aus Chilisalpeter-Mutterlaugen, welche auf Veranlassung von Thiercelin in der Fabrik der Société nitrière in Tarapaca anfänglich befolgt wurde, und nach welcher, wie bereits erwähnt, im Jahre 1868 dort täglich 40 Kg Jod producirt wurden, ist kurz folgende: Die in der Mutterlauge enthaltene Jodsäure wird durch die genau hinreichende Menge schwefliger Säure reducirt. Das dadurch gefällte Jod bringt man in ein grosses Thongefäss mit durchlöchertem Boden auf ein Sandfilter, welches den grössten Theil der das Jod durchtränkenden Salzlösung ablaufen lässt. Hierauf wird es mit irdenen Löffeln in einen dickwandigen Kasten aus Gyps geschöpft, welcher den Rest der vorhandenen Flüssigkeit schnell aufsaugt. Das so gewonnene rohe Jod wird entweder in diesem Zustande in den Handel gebracht, oder zuvor der Sublimation unterworfen. Später wendete Thiercelin zum Fällen des Jodes salpetrige Säure an, welche er durch Anzünden eines Gemisches von 5 Thln. Natronsalpeter und 1 Thl. Kohle gewann (Verfahren von Duhamel zur Darstellung von Soda).

Endlich theilt G. Langbein mit, dass er in den Officinen des Hauses Gildemeister & Co. das Jod nach einer anderen Methode als der von Thiercelin vorgeschlagenen gewinne, da letztere das neben der Jodsäure als Jodnatrium vorhandene Jod unberücksichtigt lasse. Dieser Vorwurf trifft aber die zuletzt mitgetheilte Methode von Thiercelin nicht, da Jodwasserstoff von salpetriger Säure mit der grössten Leichtigkeit zersetzt wird.

Der Verbindungen des Jods finden in der Grossindustrie nur wenige Verwendung und werden von derselben nur in geringer Menge producirt. Vorschläge, welche für verbesserte Darstellungsweisen gemacht worden sind, haben also auch nur ein beschränktes Interesse und können daher an diesem Orte nur flüchtig Erwähnung finden.

Für Darstellung von Jodkalium, Jodcalcium, Jodlithium empfiehlt Liebig[1]) durch Wechselwirkung zwischen amorphem Phosphor, Jod und Wasser eine Lösung von Phosphorsäure und Jodwasserstoff darzustellen und die saure Flüssigkeit durch Aetzbaryt zu sättigen. Während phosphorsaures Barium niederfällt, bleibt Jodbarium in Lösung, aus welchem sich nun durch Fällen mittelst eines Sulfats (Pettenkofer) ein beliebiges lösliches Jodid darstellen lässt. Zur Darstellung von Jodcalcium wäre die Säure durch Kalkmilch zu sättigen.

Rud. Wagner[2]) empfiehlt die Jodide durch Zersetzung schwefligsaurer Salze mittelst Jod darzustellen. Hierzu eignet sich namentlich schwefligsaures Barium, welches in Wasser vertheilt bei der Behandlung mit Jod als *Blanc fixe* zu verwerthendes schwefelsaures Barium und Jod-

---

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 222; Wagn. Jahresber. 1862, 257. [2]) Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1862, 235; Wagn. Jahresber. 1862, 261.

barium liefert. Einfacher übrigens ist offenbar die in der Praxis längst zur Anwendung gekommene Methode, das durch Reduction aus schwefelsaurem Barium darstellbare Schwefelbarium durch Jod zu zersetzen.

Fluor.

Das Fluor, von welchem man eine Zeit lang hoffte, dass seine Verbindungen einer bedeutenden technischen Verwendbarkeit entgegengingen, hat den von ihm gehegten Erwartungen in keiner Weise entsprochen. Viele Versuche, die bis zum Jahre 1867 gemacht worden sind, ihm einen hervorragenden Platz in der chemischen Industrie zu verschaffen, haben sich in der Folge als gescheitert erwiesen. Unter andern erinnere man sich der Vorschläge, welche Weldon[1]) machte, mit Hilfe von Flusssäure Soda darzustellen. Nach ihm soll man eine Lösung von Glaubersalz mittelst Flusssäure zersetzen, welche durch Erhitzen eines Gemenges von Fluormagnesium und Schwefelsäure oder durch Zersetzung von Fluornatrium mittelst überhitzten Wasserdampfes erhalten wird. Das Glaubersalz wird dadurch in saures schwefelsaures Natrium, welches in Lösung bleibt, und Fluornatrium, welches sich ausscheidet, gespalten. Das gebildete Fluornatrium wird entweder durch überhitzten Wasserdampf in Flusssäure und Natriumhydrat oder mit Magnesia in Natriumhydrat und Fluormagnesium umgesetzt. Die hierfür nothwendige Magnesia wird dadurch gewonnen, dass man Kochsalz mit Bittersalz ($Mg SO_4 + H_2 O$) glüht, wodurch Magnesia, Salzsäure und Glaubersalz entsteht, welches letztere, wie oben erwähnt, zur Darstellung des Fluornatriums dient. Das durch Zersetzung des Fluornatriums mit Magnesia gebildete Fluormagnesium dient zur Darstellung von Flusssäure, indem es mit dem im ersten Process erhaltenen sauren schwefelsauren Natrium gemengt erhitzt und dadurch in schwefelsaures Magnesium, Glaubersalz und Fluorwasserstoff zersetzt wird, welcher letztere wieder zur Zersetzung von Glaubersalz verwendbar ist. Hiernach werden alle zur Umwandlung des Kochsalzes in Soda dienenden Materialien regenerirt und nur Kochsalz und Brennstoff wirklich verbraucht. Nach dem Erfinder sollte der Aufwand an Apparaten, Feuermaterial u. s. w. geringer sein, als bei dem Sodaprocess von Le Blanc. — Als kürzeres Verfahren schlägt Weldon vor, Kochsalz mittelst sauren schwefelsauren Natriums in der Glühhitze in Glaubersalz und Salzsäure umzusetzen, das Glaubersalz in Wasser gelöst durch Flusssäure in Fluornatrium und saures schwefelsaures Natrium zu spalten und aus dem Fluornatrium die Flusssäure durch überhitzten Wasserdampf wiederzugewinnen, wodurch zugleich als Endproduct

[1]) Weldon, Dingl. pol. J. CLXXXII, 228.

dieser Kette von Umbildungen Natronhydrat gewonnen wird. Trotz der versprochenen Rentabilität dieser Processe hat sich keiner derselben Eingang in die Praxis verschaffen können.

Als interessante Thatsache rufe man sich übrigens ins Gedächtniss zurück, dass auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1867 durch Tessié du Motay grosse Quantitäten von Kieselfluornatrium, Kieselfluorbarium, Soda und Aetznatron, als Producte ausgestellt waren, welche der Anwendung im Grossen gewonnenen Fluorsiliciums und Kieselfluorwasserstoffs ihre Entstehung verdankten. Der zu diesem Behufe dienende Siliciumfluorwasserstoff war mit Zugrundelegung der Beobachtungen von Bredberg (1829) und Berthier (1835) nach einem von F. Bothe[1]) im Detail ausgearbeiten Verfahren durch Einschmelzen von Kieselsäure, Flussspath und Kohle in einem Hohofen und Auffangen des in den Gichtgasen enthaltenen Fluorsiliciums in Wasser dargestellt worden[2]).

In neuester Zeit endlich haben Christy und Bobrownicki[3]) in England ein Patent auf die Gewinnung von Ammoniak aus ammoniakalischen Wassern mittelst Kieselfluorwasserstoffs genommen. Sie fällen aus diesen Wassern mittelst Kieselflusssäure das Ammoniak und zersetzen den Niederschlag ohne Anwendung von Wärme durch Aetzkalk. Ob diesem Versuche, eine Siliciumverbindung in der chemischen Grossindustrie zur Anwendung zu bringen, ein besseres Schicksal bestimmt sein wird als allen vorhergehenden, mag der Erfolg in späterer Zeit lehren. Jedenfalls wird dem letzterwähnten Vorschlage seit 5 bis 6 Jahren zum ersten Mal wieder in der technisch-chemischen Literatur Erwähnung des Fluors gethan.

Die Anwendungen der Fluorverbindungen scheinen in der That von einem eigenen Unstern bedroht zu sein. Selbst die Verwerthung der Flusssäure als Aetzmittel für Glas, welche vor Concurrenz bisher sicher schien, dürfte in neuester Zeit in Folge einer amerikanischen Erfindung bedeutende Einschränkungen erfahren. B. C. Tilghmann[4]) bedient sich nämlich zum Aetzen sowohl von Glas als irgend welchem spröden Material eines mit Heftigkeit auf die Fläche des betreffenden Gegenstandes geschleuderten Sandstrahles. Demselben wird die Geschwindigkeit entweder durch bewegte Luft, oder, namentlich im Fall bedeutendere Wirkungen erzielt werden sollen, durch einen Dampfstrahl ertheilt. Letzterer durchströmt eine Hülse von etwa 10 mm Bohrung, in deren Achse sich das etwa 3·7 mm weite Sandzuführungsrohr be-

---

[1]) Bothe, Wagn. Jahresber. 1868, 265. [2]) Ausführlicheres über Versuche, die Kieselfluorwasserstoffsäure der Industrie dienstbar zu machen, ist in dem Artikel Kieselsäureverbindungen mitgetheilt. [3]) Ber. Chem. Ges. 1873, 1322. [4]) B. C. Tilghmann, Das Sandblasverfahren zum Schneiden harter Körper.

findet. Durch die Gewalt des durchströmenden Dampfes wird aus dem inneren Rohre der Sand herausgerissen und auf die zu ätzende Fläche geschleudert. Während spröde Materialien von dem so hervorgebrachten Sandstrahl corrodirt werden, setzen elastische oder zähe Körper der reibenden Gewalt des Sandes einen ungleich grösseren Widerstand entgegen. Es ist daher möglich, bei Anwendung von Schablonen aus Kautschuk, Schmiedeeisen u. s. w. beliebige, den freigelassenen Stellen der Schablone entsprechende Figuren zu ätzen. Die Wirkung des bewegten Sandes ist, wie man Gelegenheit hatte, sich auf der Wiener Ausstellung durch den Augenschein zu überzeugen, eine ganz erstaunliche. Nicht nur werden Verzierungen, Buchstaben auf Glas in der kürzesten Zeit geätzt, sondern man vermag auch bei Anwendung eines Dampfdruckes von 7·3 Kg auf den qcm in der Minute 27 cbcm Granit, 72 cbcm Marmor, 179 cbcm Sandstein hinwegzunehmen, so dass es möglich ist, dadurch bei der Herstellung steinerner Ornamente einen Theil der Arbeit des Meissels zu ersparen. Selbst Materialien, welche weit härter sind als Sand, unterliegen den Angriffen des letzteren. So wurde bei einer Dampfspannung von 21·9 Kg auf den qcm binnen 25 Minuten ein Korund von 39 mm Dicke durchbohrt.

Wichtig verspricht auch die Wirkung des Sandstrahles für die Vervielfältigung von Zeichnungen unter Mithilfe der Photographie zu werden. Werden nämlich Negative auf Glasplatten copirt, welche mit der zur Darstellung der sogenannten Kohlebilder dienenden Chromsäure-Leimlösung überzogen sind, so bilden die nach dem Abwaschen der belichteten Platte stehenbleibenden Partien des Leimüberzuges eine Schablone, welche gestattet, die entblössten Stellen des Glases mittelst des Sandstrahles zu ätzen. Copirt man statt auf eine mit Chromsäure-Leimlösung überzogene Glasplatte auf einen ebenso präparirten Harzkuchen, so lässt sich mittelst des Sandstrahles aus diesem eine Matrize herstellen, deren galvanoplastischer Abdruck zur Wiedergabe der Photographie dienen kann.

Dass sich einem solchen Rivalen gegenüber die Flusssäure als Aetzmittel, namentlich wo es sich um Corrosion grösserer Flächen, überhaupt um bedeutende Effecte handelt, nicht wird behaupten können, liegt auf der Hand. Nur wo zarte und scharfe Zeichnung, wie etwa beim Graduiren von Messinstrumenten, erforderlich ist, wird man des Fluorwasserstoffs nach wie vor nicht entbehren können.

Von den Auszeichnungen für Chlor-, Brom- und Jodpräparate auf der Wiener Weltausstellung sind hier nur die den beiden letzten Classen ertheilten aufgeführt; die für Chlorpräparate gegebenen sind des Zu-

sammenhangs der Chlor- mit der Sodaindustrie halber unter den Auszeichnungen für Producte der Sodaindustrie verzeichnet.

Die den Firmen beigefügten eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf den österreichischen Generalkatalog; die Motivirung der Auszeichnung ist der officiellen von der österreichischen Generalcommission veröffentlichten Liste [1]) entnommen, welche wir auch für die Rechtschreibung der Personen- und Ortsnamen verantwortlich machen müssen.

Fortschrittsmedaille.

Frankreich.

Cournerie u. fils u. Co.,	*Cherbourg*	[161 Sp.]	Gewinnung von Brom u. Jod aus Seepflanzen.
Tissier ainé u. fils,	*Conquet,*	[185 Sp.]	Gewinnung von Brom u. Jod aus Seepflanzen.

Verdienstmedaille.

Frankreich.

Carof, A. u. Co.,	*Ploudalmézeau,*	[157 Sp.]	Jod, Chemikalien.
Morio, Ch.	*Vannes,*	[27]	Jod, Chemische Producte.
Paisant, L.	*Pont L'Abbé,*	[177 Sp.]	Jod, Chemikalien.
Société anonyme de produits chimiques	*Granville,*	[164]	Jod.

Anerkennungsdiplom.

Frankreich.

Le Gloaek, C. u. fils	*Morbihan, Saint-Pierre-Quibron,*	[169]	Jod.
Mazé-Launay, A. u. Pellieux	*Guipava,*	[172 Sp.]	Jod.
Mineur, Adolf	*Tréguier,*	[175]	Jod.

Italien.

Conti, Aristide	*Castrocaro bei Florenz,*	[28]	Jod.

Vergl. auch die Auszeichnungen für: „Chemische Präparate“ und für: „Pharmaceutische Präparate“.

---

[1]) Amtliches Verzeichniss der Aussteller, welchen von der internationalen Jury Ehrenpreise zuerkannt worden sind. Zweite revidirte Ausgabe. Wien. Verlag der General-Direction. 1873.

Die Schwefelindustrie Siciliens.

Aus dem Berichte des Bergingenieurs **Lorenzo Parodi**[1]) im Auszuge mitgetheilt

von

Dr. **Angelo Barbaglia,**

Professor der Chemie am Instituto Tecnico zu Rom.

Aus dem Italienischen von **A. W. H.**

Der Schwefel ist ein weitverbreitetes Element, welches sich sowohl im freien als auch im gebundenen Zustande unter den mannichfaltigsten Formen in der Natur vorfindet. Im freien Zustande bildet er reiche Lager, welche sich in zwei Classen theilen lassen, nämlich Lager, die zu Tage treten (*solfatare*), d. h. schwefelgetränkte Erdschichten verschiedener Dicke (6 bis 10 m) in der Umgebung erloschener Vulcane, und Lager, welche in der Tiefe liegen (*solfare*) und in denen der Schwefel so innig mit dem sedimentären Gestein durchsetzt ist, dass er bergmännisch gewonnen werden muss. Die letztgenannten Lager sind die wichtigsten, weil sie nahezu die ganze Menge des in dem Handel vorkommenden Schwefels liefern.

Geologie. Die bedeutendsten Schwefellager sind diejenigen Italiens. Auf dem Continente sind es zumal die in der Romagna, welche jährlich 120 000 Quintale Schwefel produciren, die von Latera in der Provinz Viterbo und die von Scrofano. Auch in den Provinzen Volterra, Grosseto und Avellino sind in letzter Zeit neue Schwefellager aufgefunden worden. Das eigentliche Vaterland des Schwefels aber ist Sicilien; seine Lagerstätten erstrecken sich über einen grossen Länderstrich der Insel, welcher südlich von der Gebirgskette delle Madonie begrenzt ist und fast das ganze Gebiet der Provinzen Caltanisetta und Girgenti, sowie einen Theil der Provinz Ca-

---

[1]) *Sull' estrazione dello solfo in Sicilia e sugli usi industriali del medesimo. Relazione dell' ingegnere Lorenzo Parodi al Ministro d'agricultura, industria e commercio. Firenze 1873.*

tania bis nach Caltagirone, Rammacca und Centuripe hin umfasst. Ausserdem befinden sich noch isolirte Lager bei Lercara in der Provinz Palermo und bei Gibellino in der Provinz Trapani. Die Zahl der Schwefelgruben, welche in den angeführten Districten zerstreut liegen, ist eine sehr erhebliche. Nach einer statistischen Zusammenstellung für das Jahr 1872 belief sich dieselbe auf mehr als 250, mit einer jährlichen Gesammtproduction von 1 861 700 metrischen Quintalen, welche einen Kostenaufwand von 2 472 935 Liren erheischte.

Provinz.	Jährliche Production in metrischen Quintalen. Mittel aus den Jahren 1869, 1870 und 1871.	Kostenaufwand in italienischen Liren.
Caltanisetta	781 400	1 264 390
Catania	175 300	326 700
Girgenti	826 200	763 645
Palermo	78 800	118 200
	1 861 700	2 472 935

Nach den letzten im Jahre 1871 veröffentlichten, höchst interessanten Untersuchungen des Bergingenieurs Mottura ist der sicilianische Schwefel ein Product der Tertiärformation und findet sich zumal in dem oberen Miocän zwischen blätterig-krystallischem Gyps und derbem Kalkstein (*calcinari*); seine Begleiter sind bituminöser Mergel (*tufi*) und Gyps. Die schwefelhaltigen Schichten (Adern, Gänge, Lager) zeigen, was Neigung, Dicke, Mächtigkeit und endlich ihren Reichthum anlangt, die allergrösste Mannichfaltigkeit. In den Schwefelschichten und zumal in der äusseren Umgrenzung derselben findet sich stets ein körniges, leicht zu pulverisirendes, weissliches Gestein, welches vorzugsweise aus Gyps besteht. Die Bergleute der Insel legen diesem Gestein, welches sie *briscale* nennen, eine besondere Wichtigkeit bei, da sie den Reichthum und die Mächtigkeit des Schwefellagers nach der Reinheit und Dicke schätzen, in welcher der Briscale auf der Oberfläche erscheint. Die Schwefelerze werden in Sicilien in drei Classen getheilt:

	Wirklicher Gehalt:	Ausbeute:
1) Reichste Erze	30 — 40 p. C.	20 — 25 p. C.
2) Reiche „	25 — 30 „	15 — 20 „
3) Gewöhnliche Erze . . .	20 — 25 „	10 — 15 „

Aufsuchung des Schwefels. Das Vorhandensein von Schwefel in der Tiefe lässt sich fast immer aus hinreichend charakteristischen Kennzeichen an der Oberfläche erschliessen. Vor allen übrigen ist der Briscale als ein solches zu betrachten, und wo derselbe zu Tage tritt, braucht

man in der Regel nur seinem Gange zu folgen, um auf ein Schwefellager zu treffen. Auch das Vorkommen kieselführenden Kalksteins, sowie das Auftreten von Schwefelquellen, gelten bei der Aufspürung von Schwefellagern als willkommene Anhaltspunkte. Die ersten Arbeiten bestehen in dem Eintreiben stark geneigter Stollen, welche die einheimischen Bergleute mit den Namen *buchi* oder *scaloni* bezeichnen. Letztere Bezeichnung trägt dem Umstande Rechnung, dass man sie meist in treppenförmigen Absätzen anlegt, welche dann wieder als *sani* und *rotti* unterschieden werden, je nachdem die Gallerien gradlinig fortlaufen oder in Winkeln aus der geraden Linie heraustreten.

Arbeiten in den Schwefelgruben. Die Bergleute, welche die Schwefelerze fördern, heissen *picconieri*, sie arbeiten unter der Leitung von Aufsehern, welche den Namen *capomastri* führen. An der Spitze des Etablissements, unmittelbar unter der Administration, steht jetzt in der Regel ein wissenschaftlich gebildeter Bergingenieur. Die Aufgabe der Picconieri ist, das Schwefelerz aus den Gängen auszuspalten und zu zerschlagen; dies geschieht mit einem schweren Hammer (*piccone*) von etwa 6 Kg Gewicht, welcher, um das Spalten zu erleichtern, auf der einen Seite zugeschärft ist. Nur äusserst selten bedient man sich des Schiesspulvers, wenn nämlich die Gangart aus dem härtesten Kalkstein besteht. Die Stollen folgen der Richtung und der Neigung der Adern und Gänge und verzweigen sich besonders an den Stellen, an denen sich das Schwefelmineral reich und leicht bearbeitbar erweist. Auf diese Weise entsteht eine Reihe von Räumen, *gallerie* oder *caverne* genannt, jeder Form und jeder Grösse, welche in mannichfaltigster Weise ineinanderlaufen. Die Breite dieser Gallerien beträgt 2 bis $2^1/_2$ m, ihre Höhe wechselt, und ist bis zu einem gewissen Grade von der Dicke der Schichten, zumal aber auch von der Härte des die Schwefellager umschliessenden Gesteins abhängig. Wo diese von geringer Härte, würde es gefährlich sein, den Gallerien eine grössere Höhe als 2 m zu geben; um dieselben gegen den Einsturz zu sichern, werden ihre Wände des Oefteren durch Mauerwerk gestützt, welches entweder trocken gefügt oder durch Gypsmörtel verbunden ist.

Die 14 bis 15 Millionen Quintale Schwefelerze, welche die 250 Solfaren Siciliens alljährlich fördern, werden fast ausschliesslich durch Menschenkraft in Bewegung gesetzt; sowohl in den Gallerien als auch aufwärts nach der Mündung der Grube wird der Transport der Erze von Tausenden von Jungen im Alter von 8 bis 10 Jahren (*manuali*) besorgt, welche das Erz auf der Schulter oder auf dem Rücken tragen. Nur wenn die Gruben eine grössere Tiefe als 100 m erreicht haben, ist diese Art des Transportes aus gesundheitspolizeilichen sowohl als ökonomischen Rücksichten nicht länger ausführbar; in dieser Tiefe und zumal auch, wenn Wasser zu bewältigen sind, muss man zu Ma-

schinen seine Zuflucht nehmen, wenn man die Grube nicht verlassen will. In solchen Fällen sind für die Förderung der Erze in Sicilien schon seit längerer Zeit Fahrgallerien (*gallerie di carreggiatura*) im Gebrauch; soll gleichzeitig Wasser gehoben werden, so dienen verticale Schachte (*pozzi verticali*).

Fahrgallerien sind bis jetzt nur in vier Solfaren eingeführt worden, nämlich in denen von Montagna Vecchia (Prov. Aragona), San Giovanello und Montelongo (Prov. Casteltermini) und endlich Galleria Ercole (Prov. Sommatino). Nach im Jahre 1865 gesammelten statistischen Notizen hat sich dieses System von sehr günstigem Erfolge erwiesen.

Die ersten Versuche der Förderung in Schachten sind in einer Solfare in der Gegend von Respica (Prov. Villarosa) und in einer anderen am Colle di Madore (Prov. Lercara) von dem französischen Bergingenieur de Labretoigne ausgeführt worden. Sie wurden mit Unterbrechungen von 1859 bis 1861 fortgesetzt, lieferten aber so ungünstige Resultate, dass man sich genöthigt sah, sie aufzugeben. Im Jahre 1865 wurden ähnliche Versuche in der Solfare von Montedoro angestellt, die aber kein besseres Schicksal hatten, und erst 1868 ist die Förderung in Schachten mit Ernst in die Hand genommen und erfolgreich durchgeführt worden. Es war dies auf der Solfara von Grottacalda, welche damals unter der Leitung des Bergingenieurs Lorenzo Parodi stand, aus dessen Bericht wir diesen kurzen Auszug mittheilen. Dort gestaltete sich der Betrieb der Schachtförderung in so hohem Grade vortheilhaft, dass man alsbald dasselbe System in den Solfaren von Floristella, von Gallizzi und in anderen minder wichtigen einführte. Die Installation in Grottacalda kostete beiläufig 78 000 Lire; der Schacht daselbst hat eine Tiefe von 137 m, und wird seit dem Februar 1871 zur Förderung benutzt. Seit 1872 arbeitet in der grossen Solfara von Sommatino eine Dampfmaschine von 40 Pferdekräften. Gleichzeitig fing man auch in der Solfara von Raddassa und in denen von Montagna (Prov. Sommatino) und Trabonella in der Gegend von Sanatra (Prov. Caltanisetta) an, Schachte von geringer Bedeutung anzulegen, welche indessen ausschliesslich zur Bewältigung des Wassers dienten. An der Stelle der hölzernen Pumpen, welche anfangs im Gebrauch waren, sind bereits Metallpumpen getreten; sie werden von Arbeitern bedient, welche den Namen *trombatori* führen.

Vergleicht man nun die statistischen Angaben aus dem Jahre 1867 mit denen aus dem Jahre 1871, so lässt sich erkennen, dass man in dem Zeitraum von fünf Jahren sehr bemerkenswerthe Fortschritte gemacht hat. Während Ende 1867 13 Solfaren 20 Dampfmaschinen mit einer Collectivkraft von 256 Pferden anwendeten, zählte man im Jahre 1872 bereits 21 Solfaren und 400 Pferdekräfte. Auch in der Construction der Maschinen selbst, welche mehr und mehr nach wissenschaftlichen

Principien erbaut werden, sind wesentliche Verbesserungen zu verzeichnen.

An der Mündung der Schwefelgrube wirft ein jeder Picconiere mit Hilfe seiner Manuali das von ihm geförderte Erz zu einem Haufen (*catasta*) auf, welche alsdann von besonderen Beamten der Verwaltung (*catastieri dell' amministrazione*) gemessen werden. Als Maasseinheit dient die *cassa*, ein Gefäss von der Form eines Parallelepidons, von einem in den verschiedenen Solfaren zwischen 2·5 und 5 cbm schwankenden Rauminhalte.

Die Ausbringung des Schwefels erfolgt in Sicilien fast ausschliesslich durch einen Schmelzprocess. Das Ausschmelzen in kleinen gusseisernen Apparaten (*doppioni* genannt, weil sie, Retorte und Vorlage, paarweise stehen), wie sie in einigen Solfaren der Romagna üblich sind, oder in Thongefässen (*pignatti di argilla*), wie sie gewöhnlich in den chemischen Lehrbüchern beschrieben werden, ist in Sicilien niemals im Gebrauch gewesen. Seit Menschengedenken bediente man sich auf der Insel sehr primitiver Ausschmelzvorrichtungen, welche man mit dem Namen *calcarelle* bezeichnete. Zu dem Ende wurden in den Boden runde Vertiefungen eingesenkt von 2·5 m Durchmesser und etwa 4 dm Höhe, in deren Mitte der Picconiere die Schwefelerze zu einem hohen Haufen aufschichtete, eine Operation, welche in der Regel zwei Tage in Anspruch nahm. Dieser Haufen wurde nun am Abend angezündet und schon am Morgen des nächsten Tages hatte sich so viel flüssiger Schwefel in dem äusseren Ringe der Vertiefung angesammelt, dass man mit dem Ausschöpfen desselben und mit dem Giessen der Schwefelbrode beginnen konnte, womit man bis zum Abend fertig war, um an dem folgenden Tage denselben Process von Neuem zu beginnen. Dieses Verfahren verursachte nur unerhebliche Kosten, lieferte aber auch nur eine geringe Ausbeute. Man erhielt in der That nur ein Drittel des in den Erzen enthaltenen Schwefels, zwei Drittel wurden zur Belästigung der Umwohner und zur schweren Schädigung der benachbarten Felder in Gestalt von schwefliger Säure in der Atmosphäre verbreitet.

Seit 1850 hat das Ausschmelzen des Schwefels in Sicilien einen sehr erheblichen Fortschritt durch Umwandlung der *calcarelle* in *calcaroni* gemacht. Letztere sind, wie schon die Form des Wortes andeutet, nichts anderes als den beschriebenen ähnliche Vorrichtungen, welche aber in sehr viel grösserem Maassstabe und in verbesserter Weise ausgeführt sind. Die Calcaroni sind grosse runde Vertiefungen von halbkreisförmigem oder halbellyptischem Querschnitt von einem Durchmesser von etwa 10 m und einer Tiefe von 2·5 m. Sie werden in der Regel in Localitäten angelegt, wo das stark abfallende Erdreich gestattet, von aussen eine Verbindung mit dem unteren Theile des Calcarone herzustellen, dessen Boden man nach dieser Stelle hin eine starke

Neigung giebt. Die Verbindung nach aussen, welche den seltsamen Namen *la morte* trägt, besteht in einer Oeffnung von 1·20 m Höhe und 25 cm Breite. Die Innenwand des Calcarone ist mit einer Gypsmauer ausgekleidet, deren Dicke am hinteren Theile 4 bis 5 dm beträgt, sich aber nach vorn bis zu 1 und selbst 1·2 m verdickt. Das Mauerwerk ist mit einer glatten Decke von Gyps überzogen, welche für den geschmolzenen Schwefel undurchdringlich ist.

Die Beschickung des Calcarone wird von Arbeitern besorgt welche den Namen *riempitori* führen. Sie bedecken den Boden, entweder die Erde selbst oder besser eine aus Mauersteinen gebildete Sohle, zunächst mit einer Lage feingepulverter ausgebrannter Erze früherer Operationen (*ginese*), auf welche sie eine Schicht grösserer Erzstücke (*tozzi*) folgen lassen. Auf dieser Unterlage wird nunmehr das Erz aufgehäuft, indem man Sorge trägt, die kleineren Stücke vorzugsweise in der äusseren Umrandung des Haufens zu vereinigen. Gleichzeitig wird die Oeffnung nach aussen, damit das Schwefelerz nicht herausfalle, durch eine Art Gewölbe (*porte*) geschlossen, welches man im Innern des Calcarone aus grossen schwefelarmen Erzblöcken um die Oeffnung herum aufbaut. Sobald die Vertiefung des Calcarone bis zum Rande gefüllt ist, häuft der Arbeiter weiteres Mineral auf, bis ein Hügel entstanden ist, welcher die Gestalt eines abgestumpften Kegels besitzt (*colmatura*, *cucuzzo*), indem er auch jetzt wieder die kleineren Stücke nach aussen setzt und die grösseren nach derMitte zu einfügt. Mit Hilfe dieser grösseren Blöcke gelingt es ihm auch, an verschiedenen dem Rande nicht zu ferne gelegenen Stellen, zumal nach der Rückseite des Calcarone hin verticale kaminröhrenartige Oeffnungen in dem Haufen auszusparen, welche während des Brandes den Zug vermitteln. Nun wird der Haufen mit einer Lage feinsten Erzpulvers (*sterro*) beschickt, dem schliesslich wieder eine Schicht gepulverter ausgebrannter Erze (*ginese*) folgt, welche äussere Umhüllung man mit dem Namen *camicia* (Hemd) bezeichnet. Um den Calcarone anzünden zu können, muss nur noch die Oeffnung nach aussen geschlossen werden; dies geschieht durch eine dünne Gypsmauer, in welcher man in verschiedenen Höhen kleine, während des Brandes mit Thon gefüllte Löcher lässt. Das Anzünden des Calcarone geschieht mittelst schwefelgetränkter Strohbündel, welche in die Zugröhren geworfen werden. Nach etwa einer Stunde werden alle Oeffnungen geschlossen und der Ofen acht bis neun Tage sich selbst überlassen. Um diese Zeit beginnen gemischte Dämpfe, aus Wasser, Schwefel und schwefliger Säure bestehend, sich ihren Weg durch die äussere Bekleidung des Haufens zu bahnen und in der Nähe der Rauchröhren erscheint ein leichter Anflug sublimirten Schwefels. Gleichzeitig erhitzt sich mehr und mehr der Verschluss der in der Nähe des Bodens befindlichen Oeffnung nach Aussen, welcher endlich glühend wird. Indem man eines der mit Thon gefüllten Löcher

in der Gypsmauer öffnet, kann man beobachten, ob sich bereits eine erhebliche Menge geschmolzenen Schwefels — *olio* nennen ihn die Arbeiter — in dem unteren Theile des Ofens angesammelt hat. Nun beginnt die Arbeit der Schwefelgiesser (*arditori*). Mittelst eines vorn zugespitzten Eisenstabes (*spiedo*) durchbohren sie den unteren Theil der Gypsmauer und fangen den geschmolzenen Schwefel in befeuchteten Formen aus Pappelholz (*gavite*) auf, welche die Gestalt von abgestumpften Pyramiden besitzen. Auf diese Weise werden Brode von 50 bis 60 Kg — *balate* — erhalten, welche ohne Weiteres in den Handel gelangen. Das Ablassen und Giessen des Schwefels wird nicht überall in gleicher Weise betrieben. In einigen Gruben lässt man den Schwefel bis zum Schlusse des ganzen Brandes sich ansammeln, um ihn alsdann auf einmal auslaufen zu lassen, in den meisten zapft man aber den Calcarone im Laufe von 24 Stunden zwei bis drei Mal an und entfernt so den Schwefel, der mittlerweile geschmolzen ist. Die Entleerung des Calcarone und seine Vorbereitung für eine neue Beschickung werden von Arbeitern besorgt, welche *scalcaratori* heissen.

Die Dauer einer Operation (von Beginn der Beschickung bis zum Guss des letzten Schwefelbrodes) wechselt mit der Capacität des Ofens, mit der Natur des Minerals und mit den atmosphärischen Bedingungen. Bei gleicher Grösse des Ofens dauert sie um so länger, je dichter das Erz und je kälter die Atmosphäre ist. Der Wind beschleunigt, der Regen verzögert den Brand. Im Mittel kann man annehmen, dass das Ausschmelzen in Anspruch nimmt bei einem Rauminhalte des Calcarone

von 50 bis 60 Casse	......	30 bis 35 Tage,
„ 200 „ 250 „	......	50 „ 60 „
„ 400 „ 500 „	......	80 „ 90 „

In dem Calcarone sowie in der Calcarella wird ein Theil des Schwefels verbrannt, um die zum Schmelzen des übrigen nöthige Wärme zu liefern. Der Schwefelverbrauch für diesen Zweck ist ein sehr wechselnder und hängt von sehr mannichfaltigen Umständen ab. Er ist besonders gross, wenn das Mineral sehr gypshaltig ist, also viel Wasser enthält, oder wenn es feucht in den Ofen gebracht wurde, oder wenn während des Brennens heftige Regengüsse stattfinden. Bei lange andauerndem Regen kommt es vor, dass ein Brand vollkommen misslingt. Bei gut geführter Operation mit einem Erze, welches 25 p. C. Schwefel, 70 p. C. mergelhaltigen Kalkstein und 5 p. C. Wasser enthält, sollte der Theorie nach die Verbrennung von $^1/_5$ des Schwefels hinreichen, um die übrigen $^4/_5$ des Schwefels auszuschmelzen; in Wirklichkeit aber werden $^1/_3$ und selbst $^2/_5$ verbraucht.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass es an Vorschlägen nicht gefehlt hat, welche diese Verluste zu vermeiden, namentlich aber auch

die umwohnende Bevölkerung gegen die schädlichen Einflüsse der die Atmosphäre verpestenden schwefligen Säure zu schützen streben.

In Lercara, wo eine Zeitlang nur sehr reiche Erze (*talamone*) vorkamen, welche sich leicht pulverisiren liessen und deshalb für den Brand in Calcaroni nicht geeignet erschienen, hat man viele Jahre hindurch das Ausschmelzen in offenen gusseisernen Kesseln von halbkreisförmigem Querschnitte mit Hilfe von vegetabilischem Brennmaterial bewerkstelligt. Die Schmelzkosten betrugen etwa 2·50 Lire für 100 Kg Schwefelausbeute. In einer Operation wurden 8 bis 9 Quintale Schwefel ausgeschmolzen, welche 2 bis 3 Quintale Brennmaterial verbrauchten. Die Kessel hielten 4 bis 5 Jahre. In den Schwefelgruben von Madora (Provinz Lercara), wo zumal sehr schwefelarme Erze verarbeitet werden müssen, lässt sich diese Methode nicht in Anwendung bringen. Dort führte Durand den nach ihm benannten Ofen ein. Er besteht aus einer gemauerten viereckigen Kammer von 2 m Seite mit geneigtem Boden und mit einer gewölbten Verdachung, in deren Mitte sich eine Oeffnung befindet zur Beschickung und Entleerung des Ofens. In dem unteren Theile der Vorderwand ist die Ausflussöffnung und auch auf beiden Seiten befindet sich eine Oeffnung, die eine zum Anbrennen des Ofens, die andere zur Entfernung der Verbrennungsproducte. In einem Ofen von dem Inhalte von $1^1/_2$ Casse nimmt eine Schmelzoperation (Zeit für Beschickung und Entleerung des Ofens mit eingerechnet) 24 Stunden in Anspruch. Der Process verläuft im Uebrigen wie bei dem Calcarone.

Ein anderer Ofen wurde 1861 von Conrad Hirzel auf der Solfare des Col di Serio (Provinz Lercara) erbaut. Mit Hilfe dieses Apparates, welchen der Erfinder patentirte, soll die Schmelzung schneller von statten gehen und jeder Verlust, sei es durch Sublimation, sei es durch Entzündung des Minerals, vermieden werden. Allein der sinnreiche Apparat ist complicirt und die Erfolge sind meist hinter den Erwartungen zurückgeblieben, so dass man nach Verlauf von zwei Jahren den Hirzel'schen Ofen wieder verlassen hat. Ein fast gleichzeitig von Joseph Gill auf der Solfara della Croce (Lercara) eingerichteter Apparat, welcher die Schmelzung des Schwefels mit Hilfe heisser von Sauerstoff befreiter Luft bezweckt, sowie ein von Heinrich Keyser erdachtes System, den Schwefel durch Sublimation in gusseisernen oder thönernen Retorten zu gewinnen, haben kein besseres Schicksal gehabt. Letzteres System scheint im besten Falle nur für die Verarbeitung von sehr reichem Erzpulver (*sterri*) und dann auch nur zur Fabrikation von Schwefelblumen dienen zu können.

Auch der 1867 von Henry Condy Bollmann gemachte Vorschlag, die Schwefelerze auf nassem Wege mit Schwefelkohlenstoff zu entschwefeln, hat keinen Erfolg gehabt. Nach Versuchen, welche 1868

in Bagnoli bei Neapel ausgeführt wurden, hätten sich der Ausführung im Grossen unübersteigliche Hindernisse in den Weg gestellt.

Noch muss hier der Versuche gedacht werden, den Schwefel durch gespannten Wasserdampf aus den Erzen auszuschmelzen. Dahin zielende Vorschläge sind schon vor vielen Jahren von Joseph Gill gemacht worden, allein erst im Jahre 1868 hat Thomas in Palermo Versuche im Grossen angestellt, diesen Process, welcher mittlerweile von einer Gesellschaft (*Società privilegiata per la fusione dello solfo in Italia*) patentirt worden war, für die Schwefelindustrie zu verwerthen [1]). Das Verfahren bedingt die Anwendung gewöhnlichen Brennmaterials. Als Ueberträger der Wärme dient Wasserdampf von einer Spannung, welche der Schmelztemperatur des Schwefels entspricht. Theoretisch sollte für diesen Zweck ein Dampf von 2 Atmosphären Spannung genügen; in der Praxis zeigt es sich aber, dass man einer Spannung von 3 bis 3·5 Atmosphären bedarf; eine stärkere Spannung würde die Qualität des zu erzielenden Schwefels beeinträchtigen.

Mit Hilfe dieses Systems lassen sich indessen täglich nicht mehr als sechs bis sieben Schmelzungen ausführen, vorausgesetzt, dass man jedes Mal zwei Tonnen in Behandlung nimmt. In einer wohlgelungenen Operation sollten nicht mehr als 5 p.C. des in dem Erze enthaltenen Schwefels zurückbleiben, so dass man also aus einem Mineral von 22 p. C. Schwefel durch Ausschmelzen mit Wasserdampf 21 p. C. Schwefel gewinnen sollte, während die Arbeit im Calcarone nur 15 p. C. liefert, durch welche Mehrausbeute die Arbeitskosten nahezu gedeckt würden. Allein man darf nicht vergessen, dass Sicilien kein Brennmaterial besitzt, dass 60 Lire kein ungewöhnlicher Preis für die Tonne eingeführter Kohle ist und dass auch die Metallapparate, in welchen der Process ausgeführt wird, ziemlich kostspielig sind, der Transportkosten für die von aussen beschafften Maschinen nicht zu gedenken. Im Augenblick muss es unentschieden bleiben, ob die Methode der Dampfschmelze Aussicht hat, das alte Verfahren zu verdrängen. Für die Behandlung sehr armer Erze scheint sich schon jetzt für erstere ein Vortheil herauszustellen. Die Gesellschaft betreibt die Dampfschmelze auf eigene Rechnung in der Weise, dass sie sich durch eine Quote des erzielten Rohproductes bezahlt macht, während der Rest dem Eigenthümer der Solfare verbleibt. Diese Quote wechselt je nach der Natur des verarbeiteten Minerals; in der Solfare della Croce betrug sie 32 p. C., in Madore, Montedoro und Sommatino nur 29 p. C.

Uebrigens darf nicht unerwähnt bleiben, dass eben wegen der Verschiedenheit des zu bearbeitenden Materials die Erfolge in verschie-

---

[1]) Vergl. auch in einem späteren Theile dieses Berichtes den Aufsatz über Verwerthung der Sodarückstände (Regeneration des Schwefels).

denen Gruben sehr ungleich ausgefallen sind, so dass man an verschiedenen Orten, an welchen man den Apparat der Gesellschaft eingeführt hatte, denselben später wieder aufgegeben hatte, während man in anderen noch unentschieden war, ob man ihn würde beibehalten können.

Die Reinigung des Schwefels wird noch immer vorzugsweise in Frankreich, zumal in der Nähe von Marseille ausgeführt. In Sicilien existiren nur zwei oder drei Raffinerien (in Catania und Porto Empedocle), welche aber nur mit kleinen Mengen und überdies nur zeitweise arbeiten.

Fabrikation der Schwefelsäure.

Von **Robert Hasenclever,**
Fabrikdirector in Stolberg.

Nur in wenigen Zweigen der chemischen Technologie dürften gleiche Fortschritte constatirt werden können, wie sie in der Schwefelsäureindustrie in den letzten zehn Jahren stattgefunden haben. Einestheils hat sich die Production in quantitativer Beziehung ungemein entfaltet durch die gesteigerte Fabrikation von Soda, Potasche und Mineraldünger, durch die künstliche Darstellung des Alizarins und die Nitroglyccrinbereitung etc., anderentheils aber hat auch die Methode der Fabrikation der Schwefelsäure wesentliche Veränderungen erfahren.

Während frühere Arbeiten vorzugsweise darauf gerichtet waren, neue Verfahrungsarten und Apparate für die Darstellung der Schwefelsäure aufzufinden, ist man in den letzten Jahren hauptsächlich bemüht gewesen, neue Bezugsquellen für schwefelige Säure ausfindig zu machen, die Verbrennungsöfen zu verbessern und den nun seit einem Jahrhundert benutzten Process in den Bleikammern theoretisch aufzuklären, um ihn in der Praxis zu vervollkommnen.

Ausser den hierauf bezüglichen Mittheilungen verschiedener Chemiker und Techniker in den Zeitschriften sind folgende, die Schwefelsäurefabrikation betreffende Werke erschienen:

1. M. J. Kolb, *Etude sur la fabrication de l'acide sulfurique considerée au point de vue théorique et technologique.* Lille 1865.
2. Dr. C. A. Winkler, Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867.
3. Handbuch der chemischen Technologie, herausgegeben von P. A. Bolley, II. Band, 1. Gruppe von Dr. P. Schwarzenberg. Braunschweig 1869.
4. F. Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation. Berlin 1872.

5. Henry Arthur Smith, *The Chemistry of sulphuric acid manufacture.* London 1873 (in deutscher Bearbeitung unter dem Titel: Die Chemie der Schwefelsäurefabrikation, von H. A. Smith. Aus dem Englischen übersetzt von Fr. Bode. Freiburg 1874).
6. *Lorenzo Parodi*, *Sull' extrazione dello solfo in Sicilia*, *e sugli usi industriali del medesimo.* Firenze 1873.

Die Zahl der Schwefelverbindungen, welche zur Fabrikation von Schwefelsäure Verwendung finden, ist in den letzten zehn Jahren bedeutend gewachsen. Nur in wenigen Fabriken benutzt man zur Darstellung der Schwefelsäure noch den Schwefel; vorherrschend wird Schwefelkies hierzu verwandt, daneben in vereinzelten Fällen Bleistein, Kupferstein, Kupferkies, Zinkblende und Laming'sche Masse.

Ueber neue Constructionen der Schwefelöfen ist Nichts veröffentlicht worden. Bemerkenswerth ist immerhin die in einigen Fabriken erfolgte Umwandlung der Kiesöfen in Schwefelbrenner durch einfaches Einführen von Gussplatten an die Stelle der Roststäbe, welche durch die hohen Kiespreise in den Jahren 1871 bis 1873 hervorgerufen wurde. Heidenreich in Hannover änderte zuerst seine Oefen in der angeführten Weise; in der genannten Fabrik wurden in 24 Stunden 120 Kg Schwefel pro qm verbrannt.

Auch in Stettin, Hamburg und an anderen Orten hat man in den letzten Jahren Schwefelsäure aus Schwefel dargestellt, während man früher Kies verwendete. Nachdem die Preise der Kiese gefallen, hat man in vielen Fabriken die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel wieder aufgegeben.

Die Ausfuhr an Schwefel aus Sicilien hat in den letzten Jahren die in der Tabelle angeführten Zahlen erreicht.

1862	143 323	Tonnen
1863	147 035	„
1864	139 841	„
1865	138 232	„
1866	179 110	„
1867	192 320	„
1868	172 387	„
1869	170 141	„
1870	172 751	„
1871	171 236	„

Seit vielen Jahren wird der Schwefel in den Weinbergen Frankreichs, Italiens und Spaniens gegen die Traubenkrankheit in grossen Quantitäten angewandt. Die vermehrte Production an Schiesspulver und Ultramarin erfordert ebenfalls grosse Mengen Schwefel, so dass die durch die Einführung von Schwefelkies zur Säurefabrikation bedingte

Verminderung des Consums von Schwefel den Export aus Sicilien kaum herabgedrückt hat.

Schwefelkiesröstung. Die Verwendung des Schwefelkieses zur Darstellung von Schwefelsäure ist jetzt beinahe allgemein geworden und die Förderung dieses Minerals ist daher in den letzten zehn Jahren ganz bedeutend gestiegen. Die grössten Quantitäten, welche in England verbraucht werden, kommen aus Spanien, Portugal und Norwegen.

Die Einfuhr von Schwefelkies und Schwefel nach Grossbritannien betrug in Tonnen:

	Schwefelkies aus:								Schwefel aus:
	Norwegen	Deutschland	Belgien	Portugal	Spanien	Italien	Verschiedenen Bezugsquellen	Summa	Sicilien
1862	4975	6817	9860	53 296	33 717	—	2187	110 852	54 200
1863	6736	15 409	12 059	109 180	33 213	—	2628	179 225	43 060
1864	16 087	12 751	7069	118 489	15 529	—	1065	170 990	40 420
1865	22 229	14 727	2121	137 787	16 393	—	369	193 626	49 840
1866	38 262	21 574	4006	165 993	11 910	1226	1625	244 596	62 850
1867	77 895	34 592	2299	105 556	50 222	—	2134	272 698	59 270
1868	63 007	41 559	—	75 883	47 458	794	1019	229 720	64 080
1869	63 091	13 983	—	140 805	99 648	—	2420	319 947	51 580
1870	67 464	14 914	—	174 459	150 996	—	3676	411 512	54 120
1871	74 416	12 809	—	120 573	242 163	—	4581	454 542	
1872	71 665	5682	—	180 329	257 429	—	2521	517 626	

Frankreich bezieht den Schwefelkies der Hauptsache nach aus Chessy und Saint Bel bei Lyon; im Norden wird belgischer Kies in untergeordneten Quantitäten verarbeitet. Der in Deutschland verbrauchte Schwefelkies stammt vorzugsweise von den Gruben der Gewerkschaften Sicilia und Siegena bei Siegen; geringe Quantitäten liefern einige rheinische Gruben, das Feinkieslager bei Schwelm, der Rammelsberg im Harz etc.

Die Schwefelkiesproduction (in Tonnen) betrug in den Gruben von:

	Belgien	Chessy und Saint Bel bei Lyon	Goslar	Siegen	In sämmtlichen preussischen Gruben, ausser Siegen und Goslar
1862	—	45 973	—	14 850	7461
1863	36 244	59 699	—	28 765	5934
1864	28 956	61 103	—	29 115	3437
1865	31 818	63 538	—	34 060	4187
1866	55 004	65 222	—	50 875	4302
1867	41 298	75 653	1599	71 835	4756
1868	37 933	75 656	2635	90 100	3953
1869	31 670	91 020	2689	64 789	6394
1870	28 665	63 464	3225	92 048	3191
1871	42 272	68 797	3324	110 432	4574
1872	40 932	99 000	3640	144 745	964
1873		127 000	1217	123 172	3748

Die Oefen, welche man zur Röstung von Schwefelkies anwendet, sind verschieden, je nachdem Stücke, Graupen oder Feinkies in denselben verbrannt werden sollen. Die Stückkiesbrenner stimmen meist darin überein, dass die Erze auf eisernen Roststäben abgeröstet werden. Die in England gebräuchlichen „Kilns“ sind mehrfach, zumal neuerdings von H. A. Smith[1]), beschrieben und durch Zeichnungen erläutert worden. Die einzelnen Oefen sind durch kleine Gewölbe von einander getrennt und in solcher Zahl verbunden, dass die Gase, welche aus denselben in die Bleikammer gelangen, einen ziemlich constanten Gehalt an schwefliger Säure haben. Jede Abtheilung ist durch eine besondere Thür von unten abgesperrt, durch welche die ausgebrannten Stückerze entfernt werden. Diese Thüren sind geschlossen, wenn von oben eine frische Ladung Kies in den Ofen gelangt, wodurch ein Entweichen grosser Quantitäten von schwefliger Säure während des Oeffnens der oberen Thür bei einer frischen Beschickung verhindert wird. Ist der Niveauunterschied zwischen dem Ofen und dem Eintrittsrohr der Gase in die Kammer ein beträchtlicher, so wird Luft eingesogen und es kann daher keine schweflige Säure beim Oeffnen einer Arbeitsthür entweichen.

Die belgischen Kiesöfen haben meist feste Roste und befindet sich ein grosser Canal unter denselben, der mit einem Schornstein in Ver-

[1]) H. A. Smith, in dem Seite 155 citirten Werke, 14.

bindung steht. Bevor von oben eine frische Charge Schwefelkies eingebracht wird, gehen die Arbeiter in den Canal und entfernen die ausgebrannten Kiese, welche auf den Rosten liegen, durch Auskratzen mit langen eisernen Haken. Damit die Leute bei dieser Arbeit nicht vom Staub zu sehr belästigt werden, öffnen sie den Schieber, welcher den Canal mit dem Schornstein verbindet, so dass ihnen reichlich frische Luft zuströmt. Diese Einrichtung gewährt gleichzeitig einen andern Vortheil. Könnte man den Luftzutritt zum Ofen hermetisch absperren, so würde man im Stande sein zu verhindern, dass schweflige Säure aus dem Ofen entweicht, wenn die Arbeitsthüren des Kiesofens zum Einwerfen einer neuen Beschickung geöffnet werden. Da indessen hermetische Verschlüsse bei Röstöfen nicht anzubringen sind, so kann man diese Verluste mit Hilfe des langen Canales zweckmässig vermeiden. Man schliesst die von aussen zum Canal führende Thür möglichst dicht und öffnet den zum Schornstein führenden Schieber gerade so weit, dass die durch die Undichtigkeiten der Thür eindringende Luft unter den Roststäben nach dem Schornstein hinzieht und nicht zwischen den Roststäben in den Ofen aufsteigt. Durch zu starken Zug würde durch die Arbeitsthüren Luft in den Ofen aspirirt und schweflige Säure aus dem Schornstein entweichen. Die Röstung stagnirt also so lange, bis die neue Beschickung im Ofen ausgebreitet ist; man schliesst dann den Schieber wieder und öffnet die Thür, welche zum Canal führt, so weit, als es die gute Abröstung im Kiesofen verlangt.

In Frankreich hat man seit Jahren drehbare Roststäbe in den Kiesöfen. Bereits im Jahre 1848 waren solche bekannt. Sie sind einestheils für den Arbeiter bequem und bieten andererseits für die Röstung den Vortheil, dass bei dem Hin- und Herbewegen der Roststäbe nur die unterste Lage der Beschickung ausfällt. Die einzelnen Abtheilungen sind meist durch Bogen von einander getrennt; die Oefen gleichen den englischen, nur ist die Kiesschicht niedriger, da meist reichere, leicht entzündliche Erze geröstet werden.

In Deutschland sind Stückkiesöfen nach französischen, belgischen und englischen Mustern in Gebrauch. Eine Combination des französischen und belgischen Ofens wurde im Jahre 1866 in der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg eingeführt und hat diese Construction seither weitere Verbreitung gefunden. Die ausgebrannten Kiese werden durch drehbare Roststäbe entfernt, weil nach dem belgischen Verfahren die Arbeiter mit ihren langen Haken leicht in noch schwefelreiche Lagen eindringen und die Abbrände alsdann einen zu hohen Schwefelgehalt behalten. Unter den Rosten ist auf der Rhenania der lange Canal der belgischen Oefen beibehalten, welcher eine neue Beschickung ohne Verlust an schwefliger Säure gestattet. Ausserdem erlaubt er unter den Rost bequem einen Wagen zu schieben, in welchen die Kiesabbrände direct einfallen und ohne Umladung abgeführt

werden. Gestatten es die Terrainverhältnisse nicht anders, so kann der Wagen eine niedrige Form erhalten und das Schienengeleise mit dem Niveau der Hüttensohle in gleicher Höhe liegen. Die Beschickung der Oefen mit Stückkiesen geschieht auf der Rhenania bei Stolberg und an anderen Orten, wo die Anfuhr auf den Kiesofen keine Schwierigkeiten macht, durch eine im Gewölbe befindliche Oeffnung und dauert dann das Einfüllen nicht länger als zwanzig Secunden. Ist es zu umständlich, die Erze auf den Ofen zu schaffen, so wirft man dieselben mit Schaufeln durch die Arbeitsthüren ein. 400 Kg sind auf diese Weise in fünf Minuten in den Ofen zu bringen. Da das Chargiren immer eine Störung für den Ofengang ist, so erscheint es zweckmässig, diese Störung auf die kleinste Dauer zu beschränken.

Arme Stückkiese werden in Freiberg und Oker in sogenannten Kilns geröstet. Es sind dies kleine Schachtöfen mit seitlichem Gasabzug und niedrigem Gewölbe, in welchem hohe Erzschichten gehalten werden [1]).

Was die Röstung von Feinkies und Graupen betrifft, so geschieht dieselbe zuweilen in der Weise, dass diese Erze ebenfalls mit den Stücken geröstet werden. Dieses Verfahren ist indessen nicht günstig, insofern die Röstung des ganzen Kiesquantums mangelhaft wird.

Besser ist die Verarbeitung des Feinkieses zu „Klütten" (Stöckeln, *boulets*, *balls*). Das feine Erz wird zu dem Ende mit mehr oder weniger Thon und Wasser gemengt, in Kugeln geformt oder in Stückchen geschnitten. Die getrockneten Klütten werden dann für sich oder mit Stückerzen gemischt in den für Stückkies beschriebenen Oefen geröstet. Englische Fabriken, welche spanische kupferhaltige Kiese rösten, mischen die fein gemahlenen Erze mit Wasser (ohne Thon) und formen den Brei, der durch seinen Gehalt an Vitriol zusammenhängt, zu Klütten.

Für die Röstung der Feinkiese und Graupen sind in den letzten Jahren verschiedene Oefen construirt worden.

Im Jahre 1862 führte man in Freiberg die sogenannten Schüttöfen ein, deren originelle und sinnreiche Construction von Moritz Gerstenhöfer herrührt. Dieselben sind in den meisten technischen Journalen beschrieben. In Schwarzenberg's Arbeit über Schwefelsäurefabrikation, S. 415, sind besonders deutliche nach genauem Maass ausgeführte Zeichnungen gegeben. F. Bode, Assistent in Gerstenhöfer's technischem Büreau, beschreibt in seiner Brochüre: „Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation" die Construction sehr ausführlich. Er beschäftigt sich zumal eingehend mit allen ge-

---

1) Vergl. Graham-Otto's Lehrb. II. Band, 1. Abth. 549.

gen die Gerstenhöfer'schen Oefen erhobenen Bedenken und sucht dieselben zu beseitigen.

Zur Röstung im Gerstenhöfer'schen Schüttofen müssen die Erze im feingepulverten Zustande angewandt werden. Die Entschwefelung erfolgt beim Herabfallen der Erze in einem Schachtraume von circa 5 m Höhe, 1·25 m Breite und 0·80 m Tiefe. Dieser Schachtraum ist mit dreiseitigen Prismen aus feuerfestem Thon, welche mit einer Kante nach unten und einer Fläche nach oben gekehrt sind, so ausgesetzt, dass zwischen denselben Zwischenräume bleiben und die einzelnen Erzkörnchen von einem Prisma aufs andere fallen. Die Erze gelangen durch einen Aufgabeapparat continuirlich in den Ofen, die Abbrände werden unten von Zeit zu Zeit entfernt. Der Ofen wird vor der Beschickung mit Erzen durch Holz oder Kohlen warm gefeuert; sobald die geschwefelten Erze in den Ofen gelangen, entfernt man das Feuer, da nunmehr die Verbrennung des Schwefels in den Erzen die zur Röstung erforderliche Temperatur liefert. Von reichen Erzen lässt man kleine, von armen Erzen grosse Mengen durch den Ofen passiren.

Statt unten im Ofen Roststäbe einzulegen und diese nach dem Anwärmen wieder auszuziehen, brachte der Verfasser bei den Gerstenhöfer'schen Oefen, welche in Stolberg gebaut wurden, eine bleibende seitliche Feuerung an. Dieselbe wurde bei regelmässigem Gang mit Steinen zugesetzt, beim Wechsel von Erzen oder Störungen im Betrieb vorübergehend in Gebrauch genommen. In Stolberg zog man auch das Erz direct aus dem Ofen in einen Wagen, welcher unterhalb des Schiebers angebracht ist. Beide Vorrichtungen bezeichnet Bode als Verbesserungen am Gerstenhöfer'schen Schüttofen.

Der Gerstenhöfer'sche Schüttofen gewährt den grossen Vortheil, dass arme Schwefelerze ohne Brennmaterial geröstet werden können und dabei reiche für den Bleikammerprocess taugliche Gase von constanter Zusammensetzung resultiren. Kommt es hierbei auf vollständige Abröstung nicht an, so steht der Gerstenhöfer'sche Ofen unerreicht da. In Vedrin in Belgien, wo der gute Schwefelkies verkauft und nur der schlechte zur Darstellung von Säure benutzt wird, werden mit dem Gerstenhöfer'schen Ofen zufriedenstellende Betriebsresultate erzielt; ebenso in Freiberg, wo nur eine Vorröstung von gemischten Erzen verlangt wird.

Zur Röstung von schwefelreichem Feinkies hat sich der Ofen keinen allgemeinen Eingang verschafft, er functionirt weder in Frankreich noch in England (ausser in Swansea für Kupferstein) und wurde in der chemischen Fabrik zu Chauny (Dep. Aisne), in Widnes (Lancashire), in Nienburg a. d. Weser und in Stolberg wegen ungenügender Abröstung und zu grosser Flugstaubbildung wieder ausser Betrieb gesetzt.

Ein Ofen für Feinkies von Perret war 1867 auf der Pariser Ausstellung im Modell ausgestellt; Schwarzenberg hat denselben genau beschrieben[1]).

Dieser Ofen besteht aus mehreren Etagen horizontaler Platten, welche über einem Stückkiesofen angebracht sind. Die Platten, welche in einem Abstand von 30 cm auf einander folgen, sind 5 bis 8 cm hoch mit Feinkies bedeckt und werden von den Röstgasen bestrichen, welche auf ihrem Wege von unten nach oben die Erze entschwefeln. Der Perret'sche Ofen ist in der chemischen Fabrik Wohlgelegen bei Mannheim seit Jahren im Betrieb, im Uebrigen wohl nur auf Frankreich beschränkt geblieben. Die ursprünglich ausgeführten Constructionen erhoben sich mehr als 6 m über die Hüttensohle; sie erforderten viele Arbeit, da das Erz von einer Etage zur anderen gekrückt wurde, wobei überdies etwas schweflige Säure verloren ging. Die neuesten Perret'schen Oefen sind wesentlich modificirt und functioniren ganz vorzüglich. Sie sind etwas über 2 Meter hoch und haben nur vier Reihen Platten übereinander, welche alle von der Hüttensohle beschickt werden. Der Kies brennt auf jeder Platte vollständig aus und es ist daher nicht nöthig, den Kies von oben nach unten zu schieben. Auf diese Weise werden gleiche Gewichtsmengen Stückkies und Feinkies abgeröstet.

Maletras in Rouen hat zuerst einen Plattenofen nach der Perret'schen Construction angelegt, in welchem schwefelreiche Feinkiese für sich ohne Stückkies und ohne Kohlefeuerung gut abgeröstet werden. In Dieuze und bei Berlin sind ähnliche Oefen in Betrieb. Die Röstung von armen Kiesen hat in Dieuze keine befriedigende Resultate gegeben, obwohl die Erze getrocknet waren, ehe sie in den Ofen gelangten. Der Feinkies von 46 bis 48 p. C. Schwefel wird dagegen auf 3 bis 4 p. C. abgeröstet.

Peter Spence liess sich 1861 in England einen Ofen patentiren[2]), um Feinkies zu rösten, wie er in ähnlicher Form vor 20 Jahren in Belgien und Stolberg bei Aachen eingeführt war. Der Ofen wurde mit Feuerung betrieben, die eine aus Gewölben gebildete Muffel zur Aufnahme der Schwefelerze erhitzt. Da durch die Arbeitsthüren viel Luft eintritt, so enthalten die Gase nur wenig schweflige Säure. In der Fabrik von Imeary bei New Castle on Tyne ist noch ein Spence'scher Ofen in Betrieb; bei Spence selbst soll der Ofen nicht mehr functioniren und hat derselbe überhaupt nur eine beschränkte Anwendung gefunden.

Allhusen in Gateshead bei New Castle röstet Feinkiese auf eisernen Platten, welche sich oberhalb der Stückkiese befinden. Ueber die Betriebsresultate ist nichts bekannt geworden.

---

[1]) Bolley's Handb. d. chem. Technol. II, 421. [2]) Nro. 3002. 1861.

Die chemische Fabrik Rhenania in Aachen stellte 1873 in Wien Modelle von Röstöfen aus, welche zuerst in Stolberg nach dem Principe Wilhelm Helbig's und des Verfassers[1]) gebaut sind. Die Oefen dienen zur Röstung von feinkörnigen schwefelhaltigen Mineralien und sind hauptsächlich für Schwefelkies und Zinkblende in Anwendung. Das Neue und Eigenthümliche in der Construction besteht darin, dass die Erze auf stark geneigten Ebenen geröstet werden, welche ein Rutschen der darauf lagernden feinkörnigen Masse zulassen, wenn an der tiefsten Stelle Erz fortgenommen wird.

Der im Jahre 1870 beschriebene Plattenofen ist zur Röstung von Klopfabfällen der Stückkiese vielfach in Gebrauch und in verschiedenen Fabriken gegenwärtig in der Ausführung begriffen. Es wird ein Gemenge von dicken Graupen, feinen Graupen, Sand und Schlich aufgegeben. Die Stückkiese werden dicht bei dem Plattenthurm in gewöhnlicher Weise geröstet; die von denselben entweichenden heissen Röstgase, welche über die Platten streichen, wirken entschwefelnd auf den Feinkies. Das Erz passirt die Platten in Form eines zusammenhängenden Bandes, dessen Dicke durch den Abstand zweier Platten von einander bestimmt wird. Das Aufgeben von frischem Erz und das Entfernen der Abbrände geschieht ohne Störung des Betriebes. Man hält den oberen Spalt gehäuft mit Kies bedeckt, so dass beim Nachrutschen keine schweflige Säure durch den Trichter entweichen kann. Im unteren Theile des Ofens wird die ausgebrannte Kiesschicht mittelst einer Walze entfernt, welche automatisch durch ein Wasserrädchen alle fünf Minuten umgedreht wird. Paul Seybel in Liesing bei Wien benutzt den Ofen im intermittirenden Betriebe, indem er alle 6 Stunden durch Drehen der Walze circa 200 Kg Kies entfernen lässt. Da die Feinkiese bei starkem Mehlgehalt schlecht nachrutschen, so empfiehlt sich das Verfahren von Seybel für Erze in Schlichform. Die Abröstung erfolgt in Liesing im Plattenofen bei Erzen von Bösing in Ungarn bis zu 4 p. C., bei Erzen aus Steiermark bis 7 und 8 p. C. Schwefel. Die Stückkiesabbrände der letzten Sorte enthalten noch 5 bis 6 p. C. Schwefel, während die Bösinger Stückkiese im abgerösteten Zustande nur 2 p. C. enthalten.

Die ausgebrannten Feinkiese der Grube Sicilia bei Siegen zeigen einen Schwefelgehalt von 4 bis 5 p. C., je nach der Grösse des Ofens und der Erzquantität, welche den Ofen passirt. Die ausgebrannten Stückkiese, welche mit den Klopfabfällen gemischt abgeröstet werden, enthalten noch 5 p. C. Schwefel, während die reinen Stücke bis zu 2 p. C. entschwefelt sind. In der gesonderten Röstung liegt ein wesentlicher Fortschritt.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1870, 705 und 1872, 505.

Die genannten Plattenöfen geben in den meisten Fällen recht befriedigende Resultate.

In Oker im Harz wurde der Plattenofen für kupferarme schwefelkiesreiche Klopfabfälle gebaut, wie solche der Rammelsberg massenhaft liefert. Der dortige Betrieb änderte sich inzwischen und convenirte es nach Vollendung des Baues nicht, die früher dafür bestimmten Erze im Plattenofen zu rösten. Man beschickte denselben mit kupferreichen Kiesen, war mit deren Entschwefelung unzufrieden und hat den Ofen wieder abgebrochen.

Man hat bis jetzt immer nur einen Plattenofen hinter einem Stückkiesbrenner gebaut, nicht aber wie beim Perret'schen Ofen oberhalb jeder Abtheilung des Stückkiesofens ein System von Platten angebracht.

Für die Verwerthung der Klopfabfälle von Stückkiesen genügt ein Thurm, wie solcher in den publicirten Zeichnungen näher angegeben ist, in welchem innerhalb 24 Stunden 600 bis 1000 Kg Erz von 0·1 bis 12·0 Millimeter Korngrösse geröstet werden können. Andere Combinationen würden eine reichlichere Beschickung ermöglichen; solche Combinationen werden ohne Zweifel auch gebaut werden.

Die Construction, welche in der oben citirten Zeitschrift 1872 Seite 505 beschrieben ist, wird bei der Blenderöstung näher besprochen werden. Der Betrieb dieses Ofens erfordert zur Heizung die Unterhaltung einer besonderen Feuerung und ist solche Anlage nur dann statthaft, wenn Kohle und Feinkies billig zu haben sind.

Erfahrene Techniker haben Vorschläge zur Construction von Oefen mit geneigten Platten gemacht, in welchen Feinkiese ohne Nachwirkung von Stückkies und ohne besondere Feuerung wie beim Ofen von Maletras geröstet werden könnten. Stehen reiche Kiese zur Disposition, so dürften sich solche Constructionen bewähren; Erfahrungen über dieselben fehlen bis jetzt.

Bestimmung des Schwefels in den Kiesen. Was die chemische Untersuchung der gerösteten Kiese auf Schwefel betrifft, so wird dieselbe meist so ausgeführt, dass man das fein gepulverte Erz im Kolben mit einem Gemenge von zwei Theilen Salpetersäure und einem Theil Salzsäure erhitzt, zur Trockne eindampft und nochmals mit etwas Salzsäure behandelt, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen. Alsdann löst man die schwefelsauren Salze durch Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser, filtrirt und fällt die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium als Bariumsulfat aus. Die Chemiker sind vielfach bestrebt gewesen, den Fabrikanten eine raschere Methode für diesen Zweck anzugeben.

Pelouze[1]) publicirte 1861 ein Verfahren, nach welchem man die Kiese zur Bestimmung des Schwefelgehaltes mit chlorsaurem Kalium und einer gewogenen Menge reinen Natriumcarbonats im Platintiegel aufschliesst. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und der Ueberschuss von Soda volumetrisch durch Sättigung mit einer Säure bestimmt. Barreswil machte auf die Fehlerquelle dieser Methode bei Gegenwart von Arsenverbindungen in den Pyriten aufmerksam. Bottomley und Bocheroff wiesen ebenfalls auf die Ungenauigkeiten derselben hin. J. Kolb[2]) hat interessante vergleichende Versuche über Schwefelbestimmungen mittelst der vorhin erwähnten ponderalen und der von Pelouze angegebenen volumetrischen Methode angestellt. Die Resultate differirten um mehrere Procente. Kolb fand die Fehlerquelle einerseits in der Bildung von Natriumsilicat und andererseits in der Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von Eisenoxyd in Chlor, Sauerstoff und Aetzkali. Kolb schlägt vor, das fein gepulverte Erz mit 5 g Soda und 50 g Kupferoxyd bei dunkler Rothgluth zusammen zu schmelzen; die geschmolzene Masse mit heissem Wasser zu behandeln, zu filtriren und im Filtrat die überschüssige Soda volumetrisch zu bestimmen.

In den Freiberger Fabriken mengt man[3]) 1 g fein geriebenen Kies mit 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat und eben so viel Salpeter. Dieses Gemenge bringt man in ein eisernes Schälchen, schmilzt es in einer rothglühenden Muffel zusammen, löst es in heissem Wasser auf und filtrirt die Lösung in ein Becherglas, in dem sich etwas Salzsäure befindet, welche die überschüssige Soda sättigt. Dann lässt man die Flüssigkeit, die sauer reagiren soll, kurze Zeit sieden und bestimmt die darin enthaltene Schwefelsäure, welche dem Schwefelgehalt des Kieses äquivalent ist, volumetrisch mit Chlorbariumlösung, die man so gestellt hat, dass je 1 Cubikcentimeter derselben 2 p.C. Schwefel anzeigt.

Verwerthung der abgerösteten Schwefelkiese. In der französischen Abtheilung der Wiener Weltausstellung hatte die chemische Fabrik der Gesellschaft St. Gobain, Chauny & Cirey Eisen ausgestellt, welches aus nicht kupferhaltigen Schwefelkiesrückständen dargestellt worden war. Die gute Abröstung der Schwefelkiese, welche die Erze zur Verhüttung auf Eisen tauglich macht, soll dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Feinkiese in dünnen Schichten erkalten lässt und zu wiederholten Malen im Perret'schen Ofen abröstet. Diese Röstung wird in der Weise vorgenommen, dass abwechselnd eine Platte mit Abbränden und die folgende mit frischem Kies beschickt wird. Die bei der Verbrennung des Feinkieses sich ent-

---

[1]) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] 63. [2]) J. Kolb, Notes sur l'essai des pyrites de fer, 1869. [3]) Schwarzenberg in der Seite 154 angeführten Schrift, 424.

wickelnden heissen Gase bestreichen dann die mit den Abbränden bedeckten Platten und bewirken eine Nachröstung.

Im Jahre 1859 wies List[1]) im Schwefelkies der Grube Sicilia zuerst Zink nach. P. W. Hofmann[2]) fand, dass in den Abbränden der Röstöfen dieses Zink als schwefelsaures Salz vorhanden ist und gewinnt dasselbe durch eine methodische Auslaugung. Die hierbei resultirenden Laugen von 1·25 Vol.-Gew. enthalten, ausser geringen Mengen Eisenvitriol, fast nur Zinksulfat. Sie werden auf etwa 40° erwärmt und mit soviel Kochsalz vermischt, dass auf jedes Aequivalent Zinkvitriol ein Aequivalent Chlornatrium kommt; auf diese Weise erhält man Laugen von 1·38 Vol.-Gew., aus welchen beim Erkalten Glaubersalz in solchen Mengen auskrystallisirt, dass dadurch sämmtliche Kosten gedeckt werden. Die Mutterlauge wird bis 1·60 Vol.-Gew. eingedampft und das so erhaltene Chlorzink, welches nur noch Spuren von schwefelsauren Salzen und Eisen enthält, entweder in flüssiger oder fester Form in den Handel gebracht. Nach Mittheilungen von P. W. Hofmann wird in Wocklum aus dem Schwefelkiese der Sicilia in grossen Quantitäten Chlorzink dargestellt.

Richters[3]) theilt mit, in wie weit und unter welchen Bedingungen die Verhüttung so schwefelreicher Erze, wie die Kiesabbrände in Deutschland sind, vom chemischen Standpunkte aus gelingen dürfte. In der That sind mehrfach Versuche gemacht worden, die ausgebrannten Schwefelkiese zur Darstellung von Roheisen zu verwenden; bis jetzt hat sich indessen noch keines der besprochenen Verfahren Eingang verschafft. In England werden die Rückstände der spanischen, portugiesischen und ein Theil der norwegischen Kiese nach der Röstung weiter verarbeitet. Wedding und Ulrich haben die Behandlung der ausgebrannten Kiese in England genau studirt und beschrieben[4]).

Das abgeröstete Erz wird von den chemischen Fabriken an die Kupferhütten geliefert mit einem Durchschnittsgehalte von 3·66 p.C. Schwefel, 58·25 p.C. Eisen und 4·14 p.C. Kupfer. Dasselbe wird zunächst gemahlen, mit 15 bis 20 p.C. Kochsalz gemischt und im Muffel- oder Flammofen einer chlorirenden Röstung unterworfen. Die dabei sich entwickelnden Gase werden in einem Cokethurm, durch welchen Wasser strömt, condensirt und so ein Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure gewonnen. Durch die Röstung ist das Kupfer in lösliches Chlorid übergeführt worden, welches durch Wasser und dann durch die Säure aus dem Condensationsthurm extrahirt wird. Das Kupfer wird alsdann mit Eisen ausgefällt. Nach neunmaligem Auslaugen enthalten die Rückstände nur noch 0·08 bis 0·2 p.C. Kupfer und 0·16

---

[1]) List, Technisch-chemische Mittheilung, Hagen 1859. [2]) P. W. Hofmann, Privatmittheilung. [3]) Richters, Dingl. pol. J. CXCIX, 292. [4]) Wedding u. Ulrich, Zeitschr. Berg- u. Hütten- u. Salinenw. im preuss. Staate XIX, 298.

bis 0·25 p. C. Schwefel, und werden meist als sogenanntes *purple ore* oder *blue billy* im Hochofen auf Eisen verschmolzen. Ein Theil findet zum Ausfüttern der Puddelöfen Verwendung und ein anderer kleiner Theil wird mit Kohle zu Eisenschwamm reducirt und zur Kupferfällung in den Laugen benutzt.

Claudet[1]) liess sich in England ein Verfahren patentiren, um durch Fällung mit Jodkalium aus den Laugen das Silber zu gewinnen, welches als Chlorsilber in Salzlaugen gelöst ist. Sein Verfahren lässt sich noch auf Erze anwenden, die nicht mehr als 0·027 p. C. Silber enthalten. Die bei der Extraction der gerösteten Kiese mit Wasser entstehenden Laugen nehmen 95 p. C. des ganzen Silbergehaltes auf; aus diesen Laugen wird das Silber niedergeschlagen und aus einer Tonne Erz etwa 11·6 g gewonnen. Der Reingewinn beziffert sich auf 2 Shilling pr. Tonne Erz, was für die Kupferhütte in Widnes 60 000 Rmk. fürs Jahr ausmacht.

Als die Kohlen in Lancashire 5 Shillinge die Tonne kosteten, fällte Phillips[2]) aus den Laugen nach der Kupferextraction das Eisen aus und stellte durch Verdampfung ein schönes Glaubersalz aus denselben dar. Bei den jetzigen Kohlenpreisen ist diese Fabrikation eingestellt worden.

Die chemischen Fabriken zu Aussig und zu Griesheim hatten in Wien Thallium in grossen Quantitäten ausgestellt. Dieses von Crookes und Lamy entdeckte Metall wird aus dem beim Verbrennen von Schwefelkies entstandenen Flugstaub dargestellt, welcher sich in den Canälen zwischen Röstofen und Bleikammer absetzt. Max Schaffner[3]) hat das Verfahren beschrieben, nach welchem in Aussig Thallium dargestellt wird. Man kocht den Flugstaub in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser zu wiederholten Malen aus und fällt aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure das Metall als noch unreines Thalliumchlorür. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Thalliumsulfat verwandelt. Das schwefelsaure Salz wird dann in Wasser gelöst, filtrirt und nun abermals mit Salzsäure versetzt, wobei dann ziemlich reines Chlorthallium ausfällt. Dieses Chlorür wird dann wieder mit Schwefelsäure behandelt und das schwefelsaure Salz mit reinem metallischem Zink reducirt. Der auf diese Weise erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und im Porcellantiegel über der Gaslampe eingeschmolzen, indem man Leuchtgas oder Wasserstoff in den Tiegel leitet.

---

[1]) Claudet, Chem. News 1871, 184. [2]) Privatmittheilung. [3]) Schaffner, Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. 53. Februarheft; Wagn. Jahresber. 1871, 1.

Röstung verschiedener Schwefelmetalle. Bleistein wird in Freiberg und im Harz zur Schwefelsäurefabrikation verwendet und zu dem Zwecke in grossen weiten Schachtöfen von 250 Ctr. Inhalt geröstet. Der Stein verliert bei diesen Operationen die Hälfte seines Schwefelgehaltes und giebt Gase, welche ungefähr 4 bis 6 p. C. schwefliger Säure enthalten.

Kupferkies wird sowohl in Chessy als auch in Oker am Harz zur Schwefelsäuredarstellung benutzt und zu diesem Zwecke in kleinen Schachtöfen (Kilns) geröstet. Auch in Mansfeld werden Kupferkiese in Schachtöfen entschwefelt, nachdem man die Gerstenhöfer'schen Oefen für diesen Zweck verlassen hat. In Swansea dagegen wird der pulverisirte Stein in Gerstenhöfer'schen Oefen geröstet, mit deren Leistung man dort zufrieden ist. Die Bleikammern liegen in Swansea etwa 20 m von den Oefen entfernt, so dass sich der grösste Theil des Flugstaubes in den langen, zu den Kammern führenden Canälen vor dem Eintritt in die Bleikammer absetzt.

In dem Berichte über die Londoner Ausstellung von 1862 erwähnt A. W. Hofmann [1]), dass Lawes in Barking Creek an der Themse das zur Reinigung des Leuchtgases angewendete schwefelreich gewordene Eisenoxyd zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Diese sogenannte Laming'sche Masse wird jetzt auch von der Gesellschaft St. Gobain in Aubervilliers bei Paris, von Seybel in Liesing bei Wien, von Kunheim & Co. in Berlin und vielleicht auch in anderen Fabriken zur Darstellung von Schwefelsäure angewandt. Die Röstung geschieht zum Theil auf Thonplatten, zum Theil in Oefen mit engen Roststäben; es werden gute, zur Schwefelsäurefabrikation taugliche Gase gewonnen.

Auch die Zinkblende hat in den letzten Jahren eine ausgedehntere Verwendung zur Darstellung von Schwefelsäure gefunden und wird aller Wahrscheinlichkeit nach demnächst in grösserem Umfange für diesen Zweck benutzt werden. Es ist das Verdienst der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen, die Verwerthung der beim Rösten der Zinkblende entweichenden Gase consequent studirt und am vollkommensten durchgeführt zu haben. Schon vor zwanzig Jahren wurde in Stolberg nach einem Patent von F. W. Hasenclever in einem Flammofen, der zwei Etagen hatte, Zinkblende geröstet. Die obere Sohle desselben bildete eine aus Gewölben construirte Muffel, in welcher eine Vorröstung von Zinkblende stattfand; die sich entwickelnde schwefelige Säure wurde in die Bleikammern geleitet. Auf dem unteren Herde wurde alsdann die Abröstung des Erzes vervollständigt. Bei niedrigem Kiespreise rentirte sich die Blenderöstung

---

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries. 1862, 15.

nicht, da die Entschwefelung in der Muffel unvollständig blieb und Gase mit einem zu geringen Gehalte an schwefliger Säure in die Bleikammer gelangten. Verbessert wurde der einfache Muffelofen durch Eugen Godin, dessen Idee aber erst 1865 nach seinem Tode in Stolberg ausgeführt wurde. Die Erze hatten, ehe sie auf die von den Feuerungsgasen erhitzte Sohle des Flammofens gelangten, sieben übereinanderliegende Platten aus feuerfestem Thon zu passiren. Die unten abgerösteten Erze wurden ausgezogen, die Beschickung der zweiten Platte auf die erste geschoben, die der dritten auf die zweite u. s. f., und in die siebente Abtheilung frisches Erz eingefüllt. Die Abröstung erfolgte in diesem Ofen in befriedigender Weise und die Gase waren reich an schwefliger Säure; dagegen war der Arbeitslohn kostspielig und der Gasverlust während der Beschickung bedeutend. Gab man stärkeren Zug, so wurden die Gase durch den Eintritt der Luft bei den Thüren zu sehr verdünnt.

Im Jahre 1866 wurde in Stolberg der Gerstenhöfer'sche Ofen zur Blenderöstung eingeführt und längere Zeit benutzt. Es gelang jedoch im günstigsten Falle, nur die Hälfte des Schwefelgehaltes der Zinkblende nutzbar zu machen; dagegen war die Menge Flugstaub (bei dem meist feinkörnigen Zustande der dort verwendeten Zinkblende) ausserordentlich gross, so dass sich der Schüttofen für Blenderöstung in Stolberg ebensowenig als in Borbeck und Swansea bewährt hat.

Seit dem Jahre 1870 combinirte man in Stolberg den vor Jahren angewandten Muffelofen mit einem System von Platten nach der Construction von Hasenclever & Helbig. Das System hat seitdem unter Beibehaltung des Princips der geneigten Platten wesentliche Modificationen erfahren, bis sich ein Röstofen für Zinkblende ausgebildet hat, der seit einigen Jahren in unveränderter Form beibehalten werden konnte[1]). Die Feuergase, welche die Muffel umspült haben, erhitzen von unten eine aus Platten gebildete geneigte Ebene von etwa 8 m Länge. Auf dieser geneigten Fläche rutscht das Erz abwärts bis zu einer am unteren Ende befindlichen Walze und gelangt in dem Maasse, als diese bewegt wird, zuerst in die Muffel, wird dann durch Handarbeit in den unteren Herd gekrückt und dort zur Zinkverhüttung fertig geröstet. Die an schwefliger Säure noch armen Gase, welche von der Muffel entweichen, passiren die geneigte Ebene, reichern sich dort an und rösten die Blende vor. Da feinkörnige Körper beim Anschütten in Haufen an ihrer Oberfläche einen annähernd constanten Winkel von 33 Grad bilden, so würde beim Herabrutschen auf der mit 43 Grad geneigten Fläche am Ende der schiefen Ebene eine mehr als 1·5 m hohe Erzschicht entstehen und eine Röstung im Innern unmöglich

---

1) Hasenclever u. Helbig, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1872, 705.

sein. Damit die Erzschicht nicht zu dick wird, sind von 50 zu 50 cm, senkrecht zur geneigten Fläche, Scheidewände angebracht, welche mit einem Abstande von einigen Centimetern bis zur geneigten Ebene eingemauert sind. Auf diese Weise werden auf der ganzen Fläche dünne Erzschichten hergestellt. Der so construirte Ofen functionirt in Oberhausen und Stolberg und ist in Lethmathe bei Iserlohn und Rosdzin in Schlesien im Bau begriffen. Der Kohleverbrauch ist derselbe wie bei den in den Zinkhütten üblichen gewöhnlichen Röstöfen (28 p. C. Steinkohlen auf 100 rohe Zinkblende). Der Arbeitslohn stellt sich um 1·60 Mark pro 100 Kg rohe Blende höher.

In Freiberg kommt eine schwarze Blende, welcher in nicht unbeträchtlichen Mengen Schwefelkiese beigemengt sind, für die Schwefelsäurefabrikation zur Verwendung, indem die Stückerze in grossen Schachtöfen (Kilns) vorgeröstet werden. Die Abbrände werden alsdann gemahlen und in einem Flammofen ohne Benutzung der schwefligen Säure fertig geröstet.

Schwefelsäurebildung in Bleikammern. Wie in früheren Jahren sind auch in letzter Zeit wieder Vorschläge gemacht worden, die Bleikammern der Schwefelsäurefabrikation durch andere Apparate zu ersetzen. Verstraet [1]) will zu diesem Zwecke Colonnen aus Thongefässen in Anwendung bringen. Die Methode von Verstraet hat ebensowenig wie frühere Vorschläge zur Darstellung von Schwefelsäure nach einem anderen, als dem herkömmlichen Verfahren praktische Bedeutung erlangt.

Der chemische Vorgang bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern und die damit zusammenhängenden Reactionen sind in letzter Zeit weiter aufgeklärt worden.

Reich [2]) führte eine Untersuchungsmethode für schweflige Säure in den Röstgasen der verschiedenen Oefen ein, welche vielfach in Gebrauch gekommen ist. Es wird hierzu eine Lösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt angewandt, der man etwas Stärke zusetzt. Durch Aspiration wird das zu untersuchende Gas so lange durch die blaue Flüssigkeit geleitet, bis Entfärbung eintritt. Hat man das Volumen der aspirirten Gase gemessen, so kennt man den Gehalt derselben an schwefliger Säure. Diese Untersuchungsmethode hat den grossen Vortheil, dass sie von einem gewöhnlichen Arbeiter genau ausgeführt werden kann und man im Laboratorium nur die Jodlösung herzustellen braucht.

Die der Theorie nach vortheilhafteste Zusammensetzung der Röstgase ist zuerst von Gerstenhöfer durch Rechnung festgestellt und

---

[1]) Verstraet, Dingl. pol. J. CLXXIX, 63; Wagn. Jahresber. 1865, 226.
[2]) Reich, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1858.

bereits im Jahre 1866 verschiedenen chemischen Fabriken mitgetheilt worden. Dieselbe Berechnung mit geringer Abweichung hat später auch Schwarzenberg[1]) gegeben. Nach dessen Annahme sollen bei gutem Kammergange die Austrittgase noch 5 Volumprocente Sauerstoff enthalten; es ergeben sich daher als normale Zusammensetzung der Gase beim Eintritt in die Bleikammer für den Betrieb mit Schwefel:

11·23	Volumprocente	schweflige Säure,
9·77	„	Sauerstoff,
79·00	„	Stickstoff,

und für den Betrieb mit Schwefelkies (bei 6·4 p. C. Sauerstoff beim Austritt aus der Kammer):

8·59	Volumprocente	schweflige Säure,
9·87	„	Sauerstoff,
81·54	„	Stickstoff,

Da für je 1000 g Schwefel, welcher in der Form von Zweifach-Schwefeleisen benutzt wird, 8144·9 l und für 1000 g Schwefel, welcher in freiem Zustande verbrannt wird, nur 6199 l Gas, auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnet, in die Kammer gelangen, so liefert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie als Zweifach-Schwefeleisen verwendet wird, $\frac{8144{\cdot}9}{6199} = 1{\cdot}314$mal so viel Gas, als wenn man sie in freiem Zustande verbrennt. Diese Zahl repräsentirt das Verhältniss des für die Röstung von Kies gegenüber dem Betrieb mit Schwefel nothwendigen grösseren Bleikammervolums für die gleiche Production von Schwefelsäure. Gerstenhöfer nimmt für die beim Kammerbetrieb austretenden Gase, sowohl bei der Röstung von Schwefelkies als bei der Verbrennung von Schwefel einen normalen Gehalt von sechs Volumprocenten Sauerstoff an. Es ergiebt sich alsdann als theoretisch vortheilhafteste Zusammensetzung der Eintrittsgase, beim Verbrennen von Schwefel:

10·65	Volumprocente	schweflige Säure,
10·35	„	Sauerstoff,
79·00	„	Stickstoff.

Bei der Röstung von Schwefelkies:

8·80	Volumprocente	schweflige Säure,
9·60	„	Sauerstoff,
81·60	„	Stickstoff.

Die Angaben über den Gehalt an Sauerstoff in den Austrittsgasen der Kammer variiren innerhalb weiter Grenzen. Nach R. Wagner[2]) soll die aus der Kammer austretende Luft nicht mehr als 2 bis 3 p. C. Sauerstoff enthalten. Scheurer-Kestner giebt in einer Privatmittheilung an A. W. Hofmann an, dass die Gase beim Austritt aus der

[1]) Schwarzenberg, Bolley's Handb. d. Techn. II, 355. [2]) R. Wagner, Chem. Techn. 9. Aufl. 1873. II, 235.

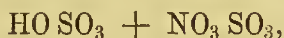
Bleikammer 6 p. C. Sauerstoff enthielten (abgesehen von dem in den nitrosen Säuren enthaltenen Sauerstoff). Diese schwankenden Angaben rühren wohl daher, dass manche Fabrikanten mit, manche ohne Gay-Lussac's Absorptionsthurm für nitrose Säure arbeiten.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes sind neuerdings verschiedene Apparate eingeführt worden mit besonderer Berücksichtigung des Bedürfnisses, dass in kurzer Zeit zuverlässige Proben von einem Arbeiter gemacht werden können.

Mit vollem Recht hebt Winkler [1]) die hohe Bedeutung von Gasanalysen für die Technik hervor und beschreibt einen von ihm für diesen Zweck construirten Apparat.

Auch Max Liebig [2]) hat für den gleichen Zweck einen recht brauchbaren Apparat genau beschrieben.

Von besonderem Interesse für Theoretiker und Praktiker sind die Untersuchungen über die Theorie der Schwefelsäurefabrikation von R. Weber in Berlin. Die ersten Publicationen über diesen Gegenstand datiren aus dem Jahre 1862. Weber [3]) analysirte die sogenannten Bleikammerkrystalle nnd stellte die Formel dafür auf



$$HO\,SO_3 + NO_3\,SO_3,$$

in der heutigen Schreibweise ausgedrückt:



$$H_2SO_4 + N_2O_3\,SO_3.$$

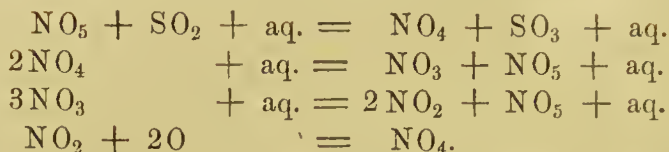
Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung wurde später auch von anderen Chemikern bestätigt [4]).

In den späteren Mittheilungen verbreitet sich Weber [5]) über den chemischen Vorgang in den Bleikammern; er weist hierbei auf die Wirkung der salpetrigen Säure hin und nimmt je nach der grösseren oder geringeren Dampfmenge verschiedene Reactionen bei der Schwefelsäurebildung an.

Kolb [6]) entwickelt die verschiedenen Theorien der Schwefelsäurefabrikation in historischer Reihenfolge und ist der Ansicht, dass Peligot die beste Erklärung für die Bildung von Schwefelsäure gegeben habe. Peligot machte 1844 darauf aufmerksam, dass sich bei regelmässigem Kammergange niemals Bleikammerkrystalle bilden. Er behauptet, es sei die Salpetersäure, welche die schweflige Säure zur Schwefelsäure oxydire und stellt für den Bleikammerprocess eine Reihe von Gleichungen auf:

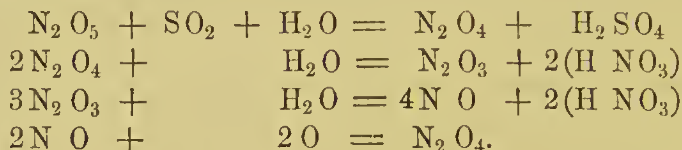
---

[1]) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. VI, 301. [2]) Max Liebig, Dingl. pol. J. CCVII, 37. [3]) R. Weber, Journ. f. prakt. Chem. LXXXV, 423. [4]) Rammelsberg, Ber. Chem. Ges. 1872, 310. [5]) R. Weber, Pogg. Ann. CXXVII, 543 und CXXX, 329. [6]) Kolb, in der Seite 154 citirten Schrift, 22.



$$
\begin{aligned}
NO_5 + SO_2 + aq. &= NO_4 + SO_3 + aq. \\
2NO_4 + aq. &= NO_3 + NO_5 + aq. \\
3NO_3 + aq. &= 2NO_2 + NO_5 + aq. \\
NO_2 + 2O &= NO_4.
\end{aligned}
$$

In die heutige Schreibweise übersetzt, nehmen diese Formeln folgende Gestalt an:



$$
\begin{aligned}
N_2O_5 + SO_2 + H_2O &= N_2O_4 + H_2SO_4 \\
2N_2O_4 + H_2O &= N_2O_3 + 2(HNO_3) \\
3N_2O_3 + H_2O &= 4NO + 2(HNO_3) \\
2NO + 2O &= N_2O_4.
\end{aligned}
$$

Winkler[1]) nimmt an, dass der Process der Schwefelsäurebildung im Wesentlichen auf der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Untersalpetersäure unter dem Einfluss des Wasserdampfes beruhe. Nach seiner Ansicht entsteht hierbei die Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure, welche sich in Form der oft beobachteten weissen Nebel zu Boden senkt, hier mit der dünnen heissen Kammersäure in Berührung kommt und sich in derselben auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydirt, sich dabei in Stickoxyd verwandelnd, welches, indem es sich des vorhandenen Sauerstoffs bemächtigt, zu Untersalpetersäure wird und so den Kreislauf aufs Neue eröffnet.

Hasenclever[2]) in seiner Abhandlung über Röstöfen nimmt an, die Reaction erfolge so, dass sich bei Gegenwart von Wasserdampf aus schwefliger Säure und salpetriger Säure Schwefelsäure und Stickoxyd erzeugen; das Stickoxyd werde alsdann durch die Luft wieder in salpetrige Säure verwandelt, welche den Process der Schwefelsäurebildung weiter fortsetze.

Fr. Bode[3]) behauptet, diese Vorstellung Hasenclever's verstosse gegen das logische Denken, da nach dessen Formeln die Zersetzung und Neubildung der salpetrigen Säure unter gleichen Bedingungen gleichzeitig von statten gehen müsse und stehe überdies mit der Auffassung von Winkler und mit bekannten chemischen Sätzen in Widerspruch. Hierzu verdient bemerkt zu werden, dass nach Bode's Ansicht jede Theorie der Schwefelsäurebildung gegen das logische Denken verstossen muss, sei es, dass nach Berzelius die salpetrige Säure, nach Winkler die Untersalpetersäure oder nach Peligot die Salpetersäure den Sauerstoff an die schweflige Säure überträgt.

Unbestritten ist, dass in der Bleikammer Stickoxydgas wiederholt oxydirt und reducirt wird und wenn man allerdings annehmen muss, Zersetzung und Neubildung finde zu gleicher Zeit statt, so ist damit

---

[1]) Winkler in der Seite 154 citirten Schrift, 20. [2]) Hasenclever, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1870, 706. [3]) Fr. Bode in der S. 154 citirten Schrift, 57.

nicht behauptet, dass sie unter denselben Bedingungen stattfinde. Molecule von Wasserdampf, Sauerstoff, nitroser Säure, schwefliger Säure und Schwefelsäure durchziehen in einer Stickstoffatmosphäre die Bleikammer von einem Ende zum anderen. Nach Schwarzenberg's Berechnung der procentischen Zusammensetzung der Eintrittsgase beim Kiesbetrieb ergiebt sich ein Verhältniss von 53·5 Volumprocenten Sauerstoff und 46·5 Volumprocenten schwefliger Säure. Also schon zu Anfang des Processes sind mehr Sauerstoffmolecule als Molecule schwefliger Säure in dem Gasgemenge vorhanden; im weiteren Verlaufe der Reaction muss der Sauerstoffgehalt noch zunehmen, da mit der Bildung von Schwefelsäure auf je 2 Vol. schwefliger Säure nur 1 Vol. Sauerstoff aus der Mischung entfernt wird. Sobald ein Molecul nitroser Säure zu Stickoxyd reducirt wurde, verschwindet aus dessen nächster Nähe reducirende schweflige Säure und wird daher die Oxydation gleich wieder erfolgen können, wenn das Gasgemenge in das durch die Schwefelsäurebildung erzeugte Vacuum eintritt. Treffen alsdann die Molecule von nitroser Säure und schwefliger Säure im weiteren Verlaufe wieder zusammen, so wiederholt sich die Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd, welches seinerseits wieder in nitrose Säure übergeht. Die Oxyde des Stickstoffs werden daher vorwiegend in der Form von nitroser Säure, weniger als Stickoxydgas die Kammer durchziehen und in der That scheint die schwach gelbliche Farbe der Gase in der Bleikammer, wo man sie durch Oberlicht und seitliche Fenster (welche in einigen Kammern, z. B. in der Schwefelsäurefabrik zu Nienburg, angebracht sind) stets beobachten kann, auch zu dieser Annahme zu berechtigen.

Hasenclever nahm die salpetrige Säure als das oxydirende Agens für die schweflige Säure an, weil nach den Untersuchungen von Weber Stickoxydgas und Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelsäurehydrat selbst bei Sauerstoffüberschuss, nicht wie gewöhnlich Untersalpetersäure, sondern salpetrige Säure bilden und weil Winkler in den aus der Bleikammer in den Gay-Lussac'schen Thurm eintretenden Gasen vorwiegend salpetrige Säure nachgewiesen hat.

So lange übrigens von den verschiedenen Theorien der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, welche Berzelius, Davy, de la Provostaye, Peligot, Weber, Winkler u. A. nach einander aufgestellt haben, nicht die eine oder andere durch exacte Versuche endgültig festgestellt worden ist, begnügt man sich zweckmässig mit der Auffassung, welche Clément und Désormes[1]) schon im Anfange dieses Jahrhunderts aussprachen: „*Ainsi l'acide nitrique n'est que l'instrument*

---

[1]) Clément u. Désormes, *Theorie de la fabrication de l'acide sulfurique.* Ann. chim. phys. LIX, 329.

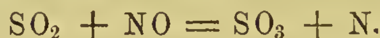
de l'oxygenation complète du soufre; c'est sa base le gaz nitreux, qui prend l'oxygène à l'air atmosphérique pour l'offrir à l'acide sulfureux dans un état, qui lui convienne."

Weber hat auch über die Verluste an Salpeter interessante Beobachtungen gemacht. Er wies nach, dass nicht nur durch Entweichen von Stickoxyd und salpetriger Säure Verluste an Salpetersäure entstehen können, sondern dass salpetrige Säure bei Ueberschuss von Wasser durch schweflige Säure leicht zu Stickoxydulgas reducirt wird. Auch Fremy[1]) fand, dass in den Eintrittsgasen der Bleikammer nitrose Säure zu Stickoxydul und selbst zu Stickstoff reducirt wird, wenn die schweflige Säure zu heiss und zu concentrirt ist. Kuhlmann berichtete über denselben Gegenstand in der Jury der Wiener Ausstellung und schreibt ausführlich darüber an A. W. Hofmann[2]) wie folgt:

„In der Schwefelsäurefabrikation ist das Verhalten des Stickstoffoxydes schon Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, doch blieben immer noch einige Punkte unaufgeklärt. So sind auch noch die zwei folgenden Fragen zu beantworten:

1. Unter welchen Umständen wird Stickstoffoxyd in Stickstoffoxydul verwandelt und

2. ist dieses Stickstoffoxydul das einzige Product, das bei der Desoxydation des Stickstoffoxyds durch schweflige Säure entstehen kann. Zur Lösung dieser Fragen schien es zweckmässig, nicht die Reactionen in der Bleikammer zu studiren, sondern direct die Einwirkung von schwefliger Säure auf Stickoxyd bei Abschluss der Luft einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Die beiden Gase wirken immer mehr oder weniger auf einander ein, indem sich die schweflige Säure auf Kosten des Sauerstoffs des Stickstoffoxyds zu Schwefelsäure oxydirt. Um zu sehen, wie weit die Desoxydation des Stickstoffoxydes gehen kann, wurde ein Platinschwamm eingeführt, der bekanntlich die Reactionen zwischen gasförmigen Körpern wesentlich erleichtert. Das Stickstoffoxyd kann auf diese Weise vollständig zu Stickstoff reducirt werden, indem sich die entsprechende Menge Schwefelsäure erzeugt



$$SO_2 + NO = SO_3 + N.$$

Aber auch ohne Platinschwamm vollzieht sich diese Reaction, obwohl nur unvollständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich etwas Schwefelsäure und je höher die Temperatur steigt, desto energischer wirken die beiden Gase auf einander ein. Es ist möglich, dass sich vor der vollständigen Reduction des Stickstoffoxyds zu Stickstoff zunächst Oxydul bildet; was aber bei diesen Fragen am meisten ins Gewicht fällt, ist, dass die Reduction nicht bei der Bildung von Stickstoffoxydul stehen bleibt. Wird schweflige Säure bei erhöhter

---

[1]) Fremy, Compt. rend. LXX, 61. [2]) Privatmittheilung.

Temperatur mit Stickstoffoxyd in Contact gebracht, so findet eine vollständige Reduction zu Stickstoff statt. Die Temperatur spielt also bei diesen Umsetzungen eine grosse Rolle. In der Schwefelsäurefabrikation ist deshalb Sorge zu tragen, dass die Gase nicht bei zu hoher Temperatur auf einander einwirken und namentlich ist die Salpeterzersetzung in den heissen Gasen der Röstöfen absolut zu verwerfen. Werden zur Concentration der Kammersäure Glover'sche Thürme angewandt, so müssen diese mit einer Säure gespeist werden, die möglichst frei ist von salpetriger Säure, denn sonst treten analoge Verhältnisse ein, wie bei der erwähnten Salpeterzersetzung, wo die Reduction zu weit geht."

In der That lassen die Verluste an Salpeter bei der vollständigen Absorption der salpetrigen Säure im Gay-Lussac'schen Thurme eine Reduction zu Stickstoffoxydul oder Stickstoff bei der Schwefelsäurefabrikation unter gewissen Umständen vermuthen. Zur Verwerthung der im Laboratorium gesammelten Erfahrungen für die Praxis wird es noch nöthig sein zu ermitteln, bei welcher Concentration der Gase und bei welcher Temperatur die beschriebene Reduction stattfindet. Kuhlmann's Beobachtungen mögen in vielen Fällen zutreffend sein; ganz allgemeine Geltung können sie indessen nicht haben, da nach der Erfahrung des Verfassers Fabriken ein Minimum von Salpeter verbrauchen, obwohl sie die Zersetzung desselben im Schwefelofen und in den vom Kiesbrenner zu den Bleikammern führenden Canälen vornehmen.

P. W. Hofmann [1]) theilte der deutschen chemischen Gesellschaft mit, dass, wenn man schweflige Säure in mit Salpetersäure geschwängerte Schwefelsäure leitet, welche das Volumgewicht 1·7 besitzt, die Salpetersäure zu Verbindungen reducirt wird, die mit der vorhandenen concentrirten Schwefelsäure die sogenannten Kammerkrystalle erzeugen, ohne dass dabei merkbare Mengen von Stickstoffoxydul gebildet würden. Ein ganz anderes Verhalten beobachtet man dagegen, wenn statt der Schwefelsäure von 1·7 Vol.-Gew. eine mit Salpetersäure geschwängerte verdünnte Schwefelsäure angewendet wird, die z. B. 1·5 Vol.-Gew. besitzt. In diesem Falle wirkt die schweflige Säure tiefer eingreifend auf die Salpetersäure, es bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Stickstoff, oder was für den Schwefelsäurefabrikanten ungefähr dasselbe ist, Stickstoffoxydul. Die Erklärung scheint einfach darin gesucht werden zu müssen, dass in letzterem Falle keine concentrirte Schwefelsäure vorhanden ist, mit welcher sich die höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu Bleikammerkrystallen vereinigen können. Nach Feststellung dieser Thatsachen suchte er für die Schwefelsäurefabrikation auf folgende Weise davon Nutzen zu ziehen:

Er verringerte in der ersten Kammer (sogen. Tambour) den Dampfstrahl in der Weise, dass nur Schwefelsäure von 1·7 Volumgewicht

---

[1]) P. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. 1870, 5.

producirt wurde, und fand sofort die Laboratoriumsversuche in der Art bestätigt, dass eine viel geringere Quantität Salpetersäure für dieselbe Menge Schwefelsäure nöthig war. Beobachtet man ausserdem noch die Vorsichtsmaassregel, dass man, wenn durch ein Versehen das Volumgewicht der Kammersäure gefallen ist, dasselbe durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat wieder auf 1·7 Volumgewicht erhöht, so lässt sich dadurch ein geringerer Verbrauch von 1 Kg Salpetersäure für 100 Kg Schwefel erzielen.

In den Chemical News [1]) ist der Vorschlag P. W. Hofmann's von Gibbins, Peter Spence u. A. eingehend erörtert, das Verfahren auch in deutschen chemischen Fabriken bereits versuchsweise eingeführt worden.

Winkler [2]) veröffentlichte 1867 interessante Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Es resultiren aus seinen Versuchen folgende Hauptsätze:

„a. Stickoxydgas wird nicht von Schwefelsäurehydrat absorbirt.

b. Die Vereinigung von Schwefelsäurehydrat mit salpetriger Säure erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwickelung; die Verbindung ist eine innige, chemische, welche auch durch bedeutende Temperaturerhöhung nicht gelöst, dagegen aber durch Zutritt von Wasser augenblicklich aufgehoben wird. Es tritt diese Verbindung bei der Schwefelsäurefabrikation in festem Zustande in den sogenannten Bleikammerkrystallen auf; in gelöster flüssiger Form findet sie sich in der aus den Coaksthürmen des Gay-Lussac'schen Condensationsapparates abfliessenden Schwefelsäure. Stickoxydgas und Sauerstoff vereinigen sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäurehydrat nicht wie gewöhnlich zu Untersalpetersäure, sondern sie bilden salpetrige Säure auch bei Sauerstoffüberschuss.

c. Untersalpetersäure ist im flüssigen wie gasförmigen Zustande mit Schwefelsäurehydrat verbindbar, doch ist die Vereinigung, falls sie überhaupt chemischer Natur sein sollte, eine sehr lose. Durch Erhitzung wird dieselbe völlig aufgehoben und es entweicht hierbei die Untersalpetersäure entweder im unveränderten Zustande, oder sie zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit der Schwefelsäure in chemische Verbindung tritt, und in Sauerstoffgas, welches entweicht. Die Art der Zersetzung ist vom Concentrationsgrade der angewendeten Schwefelsäure abhängig.

d. Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nur mechanische Gemische zu bilden, welche bei der Erhitzung in entweichende Salpetersäure, Sauerstoffgas und in nitrose Schwefelsäure zerfallen.

---

[1]) Chem. News 1870, 106, 132, 141, 164, 189, 200, 212, 224. [2]) Winkler in dem Seite 154 citirten Werke.

e. Salpetrige und schweflige Säure geben, falls Feuchtigkeit zugegen ist, bei ihrem Zusammentreffen Schwefelsäurehydrat und entweichendes Stickoxydgas.

f. Untersalpetersäure bildet in Berührung mit feuchter schwefliger Säure nitrose Schwefelsäure in festem, krystallisirtem Zustande.“

Bei den meisten Schwefelsäurefabriken fehlte noch vor zehn Jahren der Gay-Lussac'sche Thurm zur Absorption der salpetrigen Säure, welche am Ende der Bleikammer entweicht. In manchen Fabriken war ein solcher Bleithurm vorhanden, wurde aber meist gar nicht benutzt. Gay-Lussac in Verbindung mit Lacroix führte schon 1842 sein Verfahren ein (in Chauny [Aisne] Frankreich), um die aus den Bleikammern entweichenden Stickstoffverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure zu absorbiren und so von Neuem für die Darstellung von Schwefelsäure nutzbar zu machen, zu einer Zeit also, wo die Schwefelsäure noch fast ausschliesslich aus Schwefel dargestellt wurde. In Fabriken, welche mit Schwefel arbeiten, ist meist eine regelmässige Gasentwickelung und wurden daher auch damals hinsichtlich des Salpeterverbrauchs zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Mit der Einführung des Schwefelkieses, zumal als man noch die ersten unvollkommenen Röstöfen betrieb, gestaltete sich die Gaszuführung minder regelmässig und wurde dadurch der Process in den Bleikammern vielfachen Störungen unterworfen. Der Gay-Lussac'sche Apparat fing daher an, schlechte Betriebsresultate zu geben. Heute, nachdem Gerstenhöfer und Schwarzenberg Berechnungen über die theoretisch vortheilhafteste Zusammensetzung der Röstgase angestellt haben, nachdem man gelernt hat, durch einfache Bestimmung der schwefligen Säure die Zusammensetzung der Gase nach Reich zu controliren, nachdem überhaupt durch die Untersuchungen von Weber und Winkler über den Process der Schwefelsäurebildung mehr Licht verbreitet worden ist, wird auch mit den Kiesöfen eine regelmässige Gasentwickelung erzielt. Mit gutem Erfolge wurde daher der Gay-Lussac'sche Apparat 1865 in Freiberg eingeführt und so betrieben, dass die Resultate hinsichtlich des Salpeterverbrauchs alle früheren übertreffen. Gerstenhöfer hat das Verdienst, zu diesen Errungenschaften beigetragen und die Erfahrungen von Freiberg weiter verbreitet zu haben, so dass bereits in Aussig, Liesing, Hautmont, Berlin, Brüssel, Griesheim, Hannover, Stolberg und in anderen Fabriken Gay-Lussac'sche Thürme nach Freiberger Muster eingeführt sind. Seitdem man angefangen hat, regelmässige Bestimmungen der schwefligen Säure in den Röstgasen nach Reich auszuführen und regelmässig die Thurmsäure aus dem Gay-Lussac'schen Apparate nach Winkler auf salpetrige Säure zu untersuchen, hat eine neue Aera für die Schwefelsäurefabrikation begonnen.

Die Details der Apparate, wie sie zuerst in Freiberg angewandt

wurden, sind von Schwarzenberg[1]) mitgetheilt worden. Derselbe giebt auch die Beschreibung des zur regelmässigen Benetzung des Cokes in Thürmen, zuerst in Aussig angewendeten Segner'schen Rades.

Die Zersetzung der nitrosen Säure fand früher allgemein in einer sogenannten Kochtrommel mit Dampf statt. Da dieser Apparat häufigen Reparaturen unterworfen ist, so lässt man in einigen Fabriken die nitrose Schwefelsäure auf Cascaden von Thongefässen, die im Innern der Bleikammer aufgestellt sind, mit Wasser zusammenfliessen, wobei die Zersetzung erfolgt. Neuerdings wird der Glover'sche Thurm, von welchem im nächsten Abschnitt noch die Rede sein wird, mit bestem Erfolge zu diesem Zwecke benutzt. Ein Gemenge von Kammersäure und nitroser Schwefelsäure aus dem Gay-Lussac'schen Apparat fliesst von oben in den Glover'schen Thurm. Von unten treten die heissen Röstgase ein und concentriren die Schwefelsäure auf 1·7 Volumgewicht. Die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe zersetzen die nitrose Schwefelsäure so vollständig unter Mithilfe der schwefligen Säure, dass die concentrirte Säure aus dem Glover'schen Thurm ganz frei von Stickstoffverbindungen ist, während die Zersetzung in der Kochtrommel und auf der Cascade schwer so zu leiten ist, dass nicht doch dann und wann unvollständig zersetzte Säure abfliesst.

Was die Construction der Bleikammern betrifft, so herrschen über die zweckmässigste Form noch verschiedene Ansichten. A. W. Hofmann[2]) sprach im Berichte der Londoner Ausstellung die Ansicht aus, dass die Bildung von Schwefelsäure unabhängig sei von der Oberflächen-Wirkung und wird diese Erfahrung von vielen alten Fabrikanten bestätigt. Stas[3]) hat in der chemischen Fabrik von de Hemptine in Brüssel auch durch Versuche bewiesen, dass die Schwefelsäureproduction unter sonst gleichen Umständen dem Kammervolum proportional sei. Smith[4]) spricht in der mehrfach citirten Broschüre die Ansicht aus, dass das Innere einer Bleikammer noch ein unbekanntes Land sei und macht als Beitrag zur Erforschung desselben interessante Angaben über den Gehalt der Kammergase an schwefliger Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Unter Anderem hat er gefunden, dass in der Nähe der fertigen Schwefelsäure die Neubildung am grössten sei und glaubt sich aus seinen Untersuchungen zu dem Schlusse berechtigt, dass diejenige Kammer die beste sei, welche eine Höhe von 3 m, eine Breite von 9 m und eine Länge von 60 m habe. Verfasser hat die Ansicht von Smith nicht bestätigt gefunden. Er hing in verschiedener Höhe der Bleikammern gleich grosse Bleischalen auf,

---

[1]) Schwarzenberg in dem Seite 154 citirten Werke, 385. [2]) A. W. Hofmann, Reports by the juries, 99. [3]) A. W. Hofmann, Reports by the juries, 14. [4]) Smith in der Seite 155 citirten Schrift, 22.

welche von einem Deckel im Abstande von 30 cm überdacht waren und bestimmte das Quantum Schwefelsäure, welches sich in derselben Zeit in den verschiedenen Gefässen gebildet hatte. Smith hat wahrscheinlich Gase aus der Kammer aspirirt und darin die Schwefelsäure bestimmt. Es versteht sich von selbst, dass auch dann, wenn die Schwefelsäure sich überall gleichmässig bildet, die von unten gezogenen Proben dennoch eine grössere Quantität Schwefelsäure zeigen müssen, da die oben gebildete Schwefelsäure abwärts fällt. Smith scheint daher in diesem Falle aus seinen Untersuchungen nicht den richtigen Schluss gezogen zu haben. Aus der für den gleichen Cubikinhalt ziemlich gleichmässigen Schwefelsäureproduction in verschiedener Höhe der Bleikammer schloss Hasenclever, dass innerhalb gewisser Grenzen diejenige Kammer die beste sei, welche für einen Cubikmeter Inhalt am wenigsten Quadratmeter Blei gebrauche.

Die Bleikammer, welche Hasenclever zuletzt in der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg aufführte, hat 10 m Höhe, 10 m Breite und 40 m Länge; erfordert also per cbm Inhalt 0·45 qm Blei. Bei fast allen früheren Kammerbauten wurde mehr Blei verbraucht [1]).

Berechnung der producirten Schwefelsäure. Ueber den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure existiren in den chemischen Fabriken verschiedene mehr oder weniger von einander abweichende Tabellen. In den neuesten Lehrbüchern von Graham-Otto, Wagner, Bolley (Schwarzenberg) und Anderen haben die Angaben von Bineau als die richtigsten Eingang gefunden. In vielen Schwefelsäurefabriken rechnet man dagegen immer noch nach den älteren Angaben von Vauquelin, d'Arcet, Dalton und Ure. Bei Aufstellung der letzteren Tabellen wird angenommen, dass die Schwefelsäure des Handels von 66° B. nicht reines Hydrat sei, sondern bei einem Volumgewicht von 1·830 etwa 6 bis 7 p. C. Wasser mehr als H_2SO_4 enthalte. In neuester Zeit

---

1) Im Anschluss an die Mittheilungen des Hrn. Verfassers über den Process in der Bleikammer, erwähnen wir noch des neuerdings von H. Sprengel gemachten Vorschlags (Engl. Patent Nro. 3189, 1873), die Kammer statt mit Wasserdampf mit Wasserstaub zu speisen. Das Wasser wird im Innern der Kammer durch Einblasen von Luft oder von Wasserdampf durch einen Wasserstrahl in einen Staubregen verwandelt. Der Apparat, mit welchem dieses Zerstäuben des Wassers bewerkstelligt wird, basirt auf dem Princip, welches dem auch in der Medicin angewendeten „*Pulverisateur*“ oder dem „*Rafraichisseur*“ der Parfumeure (in England unter dem Namen „*Atomiser*“ bekannt) zu Grunde liegt. Der Vortheil, welchen die Einführung „pulverisirten“ Wassers bietet, ist zunächst eine Ersparniss von Brennmaterial. Laut Berichten, welche dem Herausgeber zu Ohren gekommen sind, wäre die Einführung von Wasserstaub bereits in mehreren Fabriken mit Vortheil angewendet worden. — Für diejenigen Fabriken, welche sich des Glover'schen Thurmes bedienen, ist diese Neuerung von geringerer Bedeutung. [A. W. H.]

hat J. Kolb [1]) ausführliche und genaue Untersuchungen über den Gehalt von Säuren verschiedener Volumgewichte an Monohydrat veröffentlicht, durch welche die Angaben von Bineau zum grössten Theil ihre Bestätigung finden. Der Unterschied, welcher in dieser Beziehung bisher geherrscht hat, rührt aber nicht nur von den ungleichen Gehalten her, welche verschiedene Tabellen geben, sondern auch von der ungleichen Graduirung der Beaumé'schen Aräometer selber. Gerlach [2]) hat eine interessante Zusammenstellung der Volumgewichte gegeben, welche den einzelnen Graden der Aräometerscale entsprechen.

Da in den Schwefelsäurefabriken meist nur nach Beaumé-Graden gerechnet wird, so ist eine einheitliche Graduation dieses Aräometers sehr zu wünschen. Kolb hat auch bereits in der von ihm aufgestellten Tabelle eine neue, von vielen bereits adoptirte Graduation eingeführt, wo 0 Grad Beaumé gleich ist dem Volumgewicht des Wassers bei 15° C. und 66° B. gleich dem Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrats bei 15° C. (= 1·842). Das Verhältniss von Grad Beaumé und Volumgewicht wird demzufolge ausgedrückt durch die Gleichung

$$d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$$

wo d das Volumgewicht und n den Grad Beaumé bedeutet [3]).

---

[1]) J. Kolb, Bull. indust. de Mulh. 28. Fév. 1872; Wagn. Jahresber. 1873, 252. [2]) Gerlach, Dingl. pol. J. CXCVIII, 313.

[3]) Da sich die chemische Grossindustrie noch immer fast ausschliesslich des Beaumé'schen Aräometers bedient, so ist die oben gegebene Formel für die Umwandlung der Beaumé'schen Grade in Volumgewichte, zumal für den Gebrauch im Laboratorium, von ganz erheblichem Interesse, und es verlohnt sich daher, ihre Herleitung näher zu begründen.

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in einer zweiten Flüssigkeit D von dem Vol.-Gew. d nur bis n^0 einsinkt, so haben die beiden verdrängten ungleichen Flüssigkeitsvolume dasselbe Gewicht, nämlich das Gewicht des Aräometers. Bezeichnet man mit G das Gewicht dieses Aräometers — das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit genommen —, so ist

das Gewicht des von dem Aräometer verdrängten Wasservolums . . = G
das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D vom Vol.-Gew. d = Gd
das Gewicht des durch n Scalentheile verdrängten Wassers . . . . . = n
das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D . . . . = nd

Nun ist es aber offenbar gerade dieses letztere Gewicht, um welches sich die Gewichte Gd und G von einander unterscheiden, und man hat daher

$$Gd - G = nd,$$

woraus

$$d = \frac{G}{G-n} \quad \text{und} \quad G = \frac{nd}{d-1}$$

folgt.

Für den Fall von Schwefelsäuremonohydrat vom Vol.-Gew. 1·842, in

Es wäre sehr wünschenswerth, wenn sämmtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reductionstabellen bei ihren Berechnungen zu Grunde legten, denn bei den Angaben über das Ausbringen von Schwefelsäure von 66⁰ B. aus Kies und Schwefel werden häufig verschiedene Tabellen benutzt, so dass sich dann die Betriebsresultate verschiedener Fabriken nicht immer direct mit einander vergleichen lassen.

Die folgende Zusammenstellung der Angaben verschiedener Tabellen dürfte in dieser Beziehung von Interesse sein:

Grad Beaumé	Vol.-Gew. nach Kolb.	Gehalt der Schwefelsäure an Monohydrat nach:							
		Vauquelin	d'Arcet.	Tabellen verschiedener Fabriken.				Bineau.	Kolb.
10	1·075	11·73	—	11·5	11·40	—	10·98	11·0	10·8
20	1·162	24·01	—	23·3	23·46	—	21·97	22·4	22·2
30	1·263	36·52	—	36·9	36·60	—	35·93	34·9	34·7
40	1·383	50·41	—	51·6	51·49	—	49·94	48·4	48·3
50	1·530	66·54	66·45	66·9	66·17	63·8	63·92	62·7	62·5
60	1·711	84·22	82·34	83·3	82·80	79·4	79·90	78·0	78·1
66	1·842	100·00	100·00	100·0	100·00	94·0	97·87	100·0	100·0

Reinigung der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure des Handels enthält meist geringe Mengen von Blei, Eisen und Arsen, abgesehen von Spuren von Selen oder Thallium, die darin gelöst sein können. Nur bei vereinzelten Fabrikationen kommt es darauf an, dass eine reine Säure im grossen Betriebe angewendet wird, wie z. B. zur Darstellung von eisenfreiem Glaubersalz für Spiegelglasschmelzen. In den meisten Fällen ist der Eisen- und Bleigehalt der Schwefelsäure ihrer Verwendung nicht nachtheilig. Will man die Metallsalze aus der Säure entfernen, so lässt sich dieses einfach durch Destillation bewirken.

Die Beseitigung des Arsengehaltes der Schwefelsäure ist von grösserer Wichtigkeit und sind zur Erreichung dieses Zieles verschie-

---

welchem das Beaumé'sche Aräometer (bei 15⁰) bis zu 66⁰ einsinkt, erhält man indem diese Werthe in dem letztgenannten Ausdrucke für d und n substituirt werden, für G die Zahl 144·3, und man hat daher

$$d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$$

Die in diesem Ausdrucke figurirende Zahl 144·3 repräsentirt also das Gewicht des Aräometers, wenn das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit angenommen wird. [A. W. H.]

dene Vorschläge gemacht worden. H. A. Smith[1]) hat ausführliche Untersuchungen über den Arsengehalt von Schwefelkiesen mitgetheilt. Er fand im Schwefelkies von:

Spanien	Tharsis & Co.	1·651	p. C. Arsen
	Mason . .	1·745	„ „
Belgien		0·943	„ „
Westphalen		1·878	„ „
Norwegen		1·649	„ „
„ (schwefelreich) .		1·708	„ „

Beim Rösten bleibt ein Theil des Arsens in den Abbränden zurück, ein Theil setzt sich in den zur Bleikammer führenden Canälen ab, ein weiterer Theil gelangt in die Schwefelsäure, geht mit dieser in die verschiedenen mit ihrer Hilfe dargestellten Producte über und findet sich schliesslich in dem aus den Sodarückständen regenerirten Schwefel wieder. Nach Smith's Untersuchungen enthält:

Norwegischer Kies (harte Sorte) . . .	1·649	p. C. Arsen
Nach dem Brennen	0·469	„ „
Schwefelsäure	1·051	„ „
Flugstaub im Canal vor der Bleikammer	46·360	„ „
Kammerschlamm	1·857	„ „
Salzsäure	0·691	„ „
Natriumsulfat	0·029	„ „
Sodarückstand der Auslaugerei . . .	0·442	„ „
Soda	0	„ „
Regenerirter Schwefel	0·700	„ „

Was die Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure anlangt, so sind in den letzten Jahren über diesen Gegenstand mehrere wichtige Beobachtungen gemacht worden.

Bussy und Buignet[2]) haben die gebräuchlichen Methoden der Entfernung dieser Verunreinigung in der Schwefelsäure untersucht und als unzureichend erkannt. Vermittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelbarium erfolgt die Beseitigung des Arsens nicht vollständig. Die Anwendung dieser Mittel erheischt ferner eine starke Verdünnung der zu reinigenden Schwefelsäure. Versucht man die unreine Säure durch Destillation zu reinigen, so erhält man unter Umständen ein arsenfreies Product; in den meisten Fällen destillirt aber arsenhaltige Säure über. Bussy und Buignet haben die Bedingungen festgestellt, unter denen eine arsenfreie Säure gewonnen wird; sie fanden, dass eine Schwefelsäure, welche das Arsen in Form von Arsensäure enthält, durch Destillation ge-

---

[1]) Smith in dem Seite 155 citirten Werke, 5. [2]) Bussy u. Buignet, Dingl. pol. J. CLXII, 454.

reinigt werden kann, nicht aber, wenn dasselbe als arsenige Säure vorhanden ist. Die Arsensäure verbleibt nämlich vollständig im Destillationsrückstande, während die arsenige Säure mit übergeht. Mit Rücksicht hierauf empfehlen Bussy und Buignet die käufliche Säure, welche sowohl arsenige Säure als auch Arsensäure zu enthalten pflegt, mit Salpetersäure zu behandeln, wodurch die arsenige Säure höher oxydirt wird. Die Säure ist alsdann zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit etwas Ammoniumsulfat zu vermischen und zu destilliren.

Bückner[1]) hat sein früheres Verfahren zur Beseitigung des Arsens, welches darin bestand, Schwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure zu erhitzen, modificirt. Er hat anerkannt, dass vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Arsen sich nicht entfernen lässt, wenn es in Form von Arsensäure in der rohen Schwefelsäure sich befindet. Um die Arsensäure in arsenige Säure überzuführen, wird entweder die zu reinigende rohe Säure zuerst mit etwas Kohle erhitzt und sodann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder es wird das Erhitzen mit Kohle und das Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure gleichzeitig vorgenommen. Da erfahrungsmässig die Säure in den meisten Fällen Arsensäure enthält, so ist die Erhitzung mit Kohle in jedem Falle anzurathen.

Blondlot[2]) empfiehlt die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure bei einer durch Destillation zu reinigenden Schwefelsäure nicht durch Salpetersäure, sondern durch Braunstein oder Kaliummanganat zu bewirken.

Lyte[3]) schlägt vor, die rohe Säure zuerst mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ p. C. Oxalsäure in einer Schale auf 110° zu erhitzen, dann mit chromsaurem Kali zu versetzen, schliesslich zu destilliren. Die Oxalsäure beseitigt die salpetrige Säure, die Chromsäure verwandelt die arsenige Säure in Arsensäure.

In Freiberg und Oker wird die Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff gereinigt und ist dies Verfahren besonders empfehlenswerth, seitdem das Gas nicht mehr in die Flüssigkeit eingeleitet wird. Man lässt die Schwefelsäure in einem Fällthurm abwärts fliessen, in welchem Prismen wie im Gerstenhöfer'schen Ofen, aber von Blei angebracht sind, jedoch mit dem Unterschied, dass eine Kante nach oben und eine Fläche nach unten gekehrt ist. In diesen Fällthurm tritt unten ein Schwefelwasserstrom, welcher aus Rohstein und Schwefelsäure entwickelt wird. Durch das Abfliessen der Säure in dünnen Schichten ist die Ausfällung des Schwefelarsens eine recht befriedigende.

Concentration der Schwefelsäure. Die in den Schwefelsäurefabriken gebräuchlichsten Apparate zur Concentration der Kammersäure sind:

---

[1]) Bückner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1864, 480. [2]) Blondlot, Compt. rend. LVIII, 76. [3]) Lyte, Chem. News X, 172.

1. Eindampfpfannen aus Blei, welche auf gusseisernen Platten stehen mit directer Feuerung unter den Platten.

2. Mit oberschlägigem Feuer betriebene Bleipfannen, deren Ränder doppelte Wandungen haben und mit Wasser gekühlt werden können, um das Abschmelzen des Bleies zu verhüten. Oder die Concentration wird bewerkstelligt:

3. durch gespannten Wasserdampf oder

4. durch heisse schweflige Säure.

Bei Anwendung des zuerst angeführten Concentrationsapparates, nämlich der offenen Pfannen mit directem Feuer, hält es der Verfasser [1]) für zweckmässig, das Verdampfen durch Thermometer zu controliren, da bei zu hohen Temperaturen das Blei leicht zerstört wird.

Eingangs der citirten Abhandlung bespricht der Verfasser die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blei und theilt als das Ergebniss seiner Erfahrungen mit, dass ganz reines Blei bei der Concentration von Schwefelsäure mehr angegriffen werde, als weniger reines Metall. Dieselbe Beobachtung ist schon früher von Calvert und Johnson [2]) gemacht worden.

Bestehen die zur Verdampfung verwendeten offenen Pfannen aus nicht gar zu weichem Blei, so können dieselben lange aushalten, wenn der Arbeiter die Concentration mit der nöthigen Sorgfalt überwacht.

Chandelon hat den zweckmässigen Vorschlag gemacht, die Feuergase jeder Schwefelsäureconcentration in einen besonderen kleinen Schornstein zu führen, da man nicht beurtheilen kann, ob ein Schwefelsäureverlust stattfindet, wenn Wasserdampf, Salzsäure und die Feuergase einer chemischen Fabrik zusammen durch einen grossen Schornstein abgeführt werden.

Die gewöhnliche Concentration in offenen Pfannen ist einfach und deshalb noch heute vorwaltend in Anwendung, obwohl sie, was Reparaturen, Kohleverbrauch und Säureverlust anlangt, gerade nicht sehr empfehlenswerth ist.

Der Abdampfofen, in welchem die Flamme die Oberfläche der Säure direct bestreicht, war früher vielfach in England im Gebrauch und wurde in Deutschland wohl zuerst in der chemischen Fabrik zu Lüneburg eingeführt. Die Oefen halten jahrelang ohne Reparatur, brauchen wenig Brennmaterial zur Concentration, haben aber den Uebelstand, dass sehr leicht eine Ueberhitzung stattfindet und alsdann beträchtliche Quantitäten Schwefelsäure mit den Feuergasen entweichen. Aus diesem Grunde sind diese Abdampföfen an vielen Orten, wo sie eingeführt waren, wieder ausser Betrieb gesetzt worden.

---

1) Hasenclever, Ber. chem. Ges. VI, 502. 2) Calvert u. Johnson, Compt. rend. LVI, 140; Dingl. pol. J. 1863, 358.

Die erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampf zu concentriren, datirt aus dem Jahre 1865 und rührt von Carlier, dem Dirigenten der chemischen Fabrik in Duisburg, her. Nach verschiedenen dort angestellten Versuchen wird jetzt laut Mittheilungen von F. Curtius das Eindampfen in mit Blei ausgekleideten Holzkästen vorgenommen, welche eine Länge und Breite von 4 m haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 3 cm lichter Weite und 7 mm Wandstärke, durch welche der Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Condensationswasser aus den Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide und ist der Behälter in der Mitte 0·60 m und an den Seiten 0·30 m hoch. Die beiden Enden jeder Rohrleitung stehen mit dem Dampfkessel in Verbindung und können durch Hähne abgesperrt werden. Der Dampfkessel liegt etwas tiefer als die Concentrationskästen, welche ihren Dampf aus einer von dem Dome des Kessels abführenden Leitung erhalten. Die Röhren, welche den Dampf aus den Concentrationskästen entlassen, neigen sich nach dem Dampfraume des Kessels hin, so dass sie ein Zurückfliessen des Condensationswassers in den Kessel gestatten. Der Betrieb ist ein intermittirender. Der Concentrationskasten wird mit Kammersäure von 1·5 Vol.-Gew. gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das Vol.-Gew. auf 1·7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt des Kastens in einen mit Blei ausgekleideten Holzbehälter entleert. In diesem Säurereservoir befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammersäure auf ihrem Wege nach den Concentrationskästen passiren muss, diese letzteren werden also stets mit einer durch die heisse concentrirte Flüssigkeit bereits vorgewärmten Säure gespeist. Die Dampfspannung im Kessel beträgt drei Atmosphären Ueberdruck und werden in einem Apparate von der angegebenen Grösse in 24 Stunden 5000 Kg Säure von 1·7 Vol.-Gew. erhalten. Der Kohleverbrauch stellt sich auf 9 Kg Steinkohle für je 100 Kg concentrirter Schwefelsäure. Der Bleiconsum beträgt für die Tonne Schwefelsäure 0·2 Kg Blei. Dem Kessel braucht nur in dem Maasse Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über dem Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei einem etwaigen Platzen der Dampfröhren eine Verletzung der Arbeiter durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure zu verhüten.

Delplace machte in der Fabrik zu Stolberg die Beobachtung, dass die bleiernen Dampfröhren besonders an derjenigen Stelle angegriffen werden, an welcher sie in die Schwefelsäure eintauchen. Der Staub, welcher sich, wenn auch in geringem Maasse, im Laufe der Zeit auf den Röhren ansetzt, saugt durch Capillarattraction die Schwefelsäure einige Centimeter über das Niveau der Flüssigkeit in der Pfanne; diese Säure wird durch den Dampf sehr bald concentrirt und giebt auf diese

Weise zu einer starken Corrosion des Bleies Veranlassung. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas grösserem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist dem erwähnten Uebelstande vollkommen abgeholfen. Die äussere Bleiwand der Glocke ist auch jetzt noch mit einer dünnen feuchten Staubschicht bekleidet, die aber nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Die Dampfconcentration hat sich in den letzten Jahren vielfach Eingang verschafft. Es verflüchtet sich wegen der niedrigen Temperatur bei der Dampfconcentration keine Schwefelsäure; auch hat das Verfahren noch den grossen Vortheil der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohleverbrauchs und einer wesentlichen Verminderung des Arbeitslohns.

Auch die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zum Eindampfen der Schwefelsäure benutzt. In diesem Falle stellt man Bleipfannen auf oder hinter die Kiesbrenner, oder man leitet die schweflige Säure aus den Oefen in einen mit hart gebrannten Ziegelsteinen ausgefüllten Bleithurm. Die Anlage von Pfannen auf den Oefen hat den Uebelstand, dass wenn die Pfannen undicht werden, die auslaufende Säure den Ofen ruinirt. Es ist in der That mehrfach vorgekommen, dass bei derartiger Construction die Schwefelsäurefabrikation bereits nach Jahresfrist eingestellt und der Kiesofen ganz neu aufgebaut werden musste. Vortheilhafter ist es, die Pfannen hinter dem Ofen aufzustellen und gleich einen zweiten Canal zu construiren, welcher den Ofen mit der Kammer in Verbindung setzt, so dass auch für den Fall, dass Reparaturen an den Pfannen nothwendig werden, die Schwefelsäurefabrikation unbehindert fortbetrieben werden kann.

Eine weit bessere Verwerthung der heissen schwefligen Säure für die Zwecke der Concentration findet im Glover'schen Thurm statt, welcher in England zuerst eingeführt und von Lunge[1]) ausführlich beschrieben worden ist. Der sogenannte Glover'sche Thurm besteht aus einem Bleikasten von etwa 4 bis 8 m Höhe und etwa 6 bis 10 qm Grundfläche. Derselbe ist zur Conservirung des Bleies an den Innenwänden mit einer Steinschicht ausgefüttert und im Innern mit groben Sandsteinbrocken oder Ziegelsteinen angefüllt. Diese Materialien müssen so gewählt werden, dass sie der Einwirkung von heisser Schwefelsäure zu widerstehen vermögen. Während unten in den Thurm die heissen Gase der Röstöfen eintreten, werden dieselben oben im abgekühlten Zustande wieder abgeführt und direct in die Bleikammer geleitet. Oben wird beständig Schwefelsäure von 1·5 Vol.-Gew. (entweder für sich allein oder gleichzeitig mit nitroser Säure vom Gay-Lussac'schen Absorptionsapparate) aufgegeben; dieselbe vertheilt sich in dem Thurme, kommt mit der heissen schwefligen Säure in Berührung und fliesst mit

---

[1]) Lunge, Dingl. pol. J. CCI, 341.

etwa 1·7 Vol.-Gew. unten aus. Dieser ausgezeichnete Concentrationsapparat hat sich auch in Frankreich und Deutschland rasch Eingang verschafft und giebt überall sehr gute Betriebsresultate. Durch die directe Einwirkung der heissen Ofengase auf die Schwefelsäure, wie sie im Glover-Thurm stattfindet, ist eine starke Verdampfung möglich, die schwefligsauren Dämpfe gelangen abgekühlt in die Kammer, die im Thurm verdampfte Schwefelsäure wird in der Kammer aufgefangen und, da der gleichzeitig entweichende Wasserdampf gleichfalls in die Bleikammer gelangt, so wird auch an Wasserdampf gespart. Es ist mitunter vorgekommen, dass man den Glover-Thurm mit einem Material angefüllt hat, welches von der heissen Schwefelsäure so stark angegriffen wurde, dass der Apparat vollständig sich verstopfte und aufhörte zu functioniren. Ein anderer Uebelstand, den die Anwendung des Glover'schen Systems mit sich führt, besteht darin, dass keine genügenden Vorkehrungen zum Auffangen des Flugstaubes angebracht werden können, weil die Gase auf ihrem Wege durch dieselben zu sehr abgekühlt werden. So gelangt denn der Flugstaub bis in die Säure, welche auf diese Weise eisenhaltig wird. Zur Fabrikation von gewöhnlichem Sulfat, das auf Soda weiter verarbeitet werden soll zur Darstellung von Superphosphaten und vielen anderen Producten ist die im Glover'schen Thurm concentrirte Säure vollkommen tauglich, weniger aber zur Gewinnung einer Säure für den Verkauf oder zur Bereitung von Sulfat, welches für die Fabrikation von weissem Glase verwendet werden soll.

Im Glover-Thurm lässt sich neben der Concentration der Kammersäure gleichzeitig auch die Denitrification der Schwefelsäure aus den Gay-Lussac'schen Apparaten sehr gut bewerkstelligen, wie dies schon oben (Seite 178) des Näheren erwähnt worden ist.

Was die Concentration der Schwefelsäure von 60° B. auf 66° B. betrifft, so wird dieselbe an manchen Orten in Glasgefässen, in den meisten Fabriken aber in Platinapparaten ausgeführt. Dem Verfasser sind keine genaueren Angaben über die Kosten an Glas, Kohle und Arbeitslohn bekannt geworden, welche die Concentration in Glasgefässen für die Gewichtseinheit Schwefelsäure von 1·840 Vol.-Gew. berechnet, verursacht; nach Mittheilungen englischer Fabrikanten, die ihm zu Gebote stehen, sind aber diese Kosten erheblich höher als bei der Concentration in Platingefässen[1]). Man hat zwar auch Versuche gemacht, in Glasretorten continuirlich einzudampfen, indessen dürften die Platinapparate gleichwohl günstigere Betriebsresultate liefern. Scheurer-Kestner[2]) giebt den Verlust an Platin für eine Tonne Schwefelsäure auf 2 g an. In einem Schreiben an A. W. Hofmann bezeichnet

[1]) Vergl. die Anmerkung auf Seite 188. [2]) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXXIV, 1286.

Scheurer-Kestner die Verluste genauer und theilt mit, dass in Thann während dreier Perioden genaue Erfahrungen gesammelt wurden. Man fand, dass sich von 1854 bis 1856, in welchem Zeitraum die Schwefelsäure einen geringen Gehalt von schwefliger Säure enthielt, auf die Tonne Schwefelsäure von 1·84 Vol.-Gew. 1·92 g Platin auflöste. Von 1856 bis 1862 enthielt die Kammersäure salpetrige Säure, während dieser Periode wurde auf die Tonne Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. 2·52 g Platin gelöst. Von 1862 bis 1866 löste sich auf das gleiche Gewicht berechnet bei einem Gehalte an schwefliger Säure in der Kammersäure 1·05 g Platin.

Die chemische Fabrik in Hautmont (im Nord-Departement von Frankreich) kaufte im Jahre 1865 einen Platinapparat von 150 l Inhalt im Gewichte von 28 548 g. Im Jahre 1870 wurde der Apparat in Paris reparirt, wobei 7891 g Platin verbraucht, aber 6275 g altes Platin in Abzug gebracht wurden, das Gewicht des Apparates also durch Hinzufügung von 1616 g auf 30 164 g gestiegen war. Ende 1873 wog der Apparat 28 452 g. Der Verlust hatte also 1712 g betragen. Während des neun Jahre dauernden Betriebes wurden 6796 Tonnen Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. in dem Apparat dargestellt; für die Tonne Schwefelsäure stellte sich also der Platinverlust auf 0·252 g. Der Apparat kostete, das Kg zu 1050 Frcs., 30 588·40 Frcs. Die Reparatur im Jahre 1870 kostete 3 439·95 Frcs., in Summa 34 028·35 Frcs. Der gebrauchte Apparat wurde mit 810 Frcs. pr. Kg verkauft = 23 046·12 Frcs. Die Ausgabe betrug also in Summa 34 028·35 — 23 046·12 Frcs. = 10 982·23 Frcs., oder pr. 1000 Kg Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. 1 616 Frcs. oder 1·29 Mark.

Wollte die chemische Fabrik Rhenania ihre beiden Platinapparate, wovon der eine erst vor einigen Jahren angeschafft wurde, der andere mehrfach reparirt jetzt 21 Jahr im Gebrauch ist, zum Preise von 810 Frcs. pr. Kg verkaufen, so würde sich die Rechnung so stellen, dass für 1000 Kg Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. 0·972 Platin consumirt wurden und die Ausgaben an Platinverschleiss für 1000 Kg Säure 1·96 Mark betragen[1]). In der Regel war die in Hautmont und Stolberg

---

[1]) Zu der Frage, welche Methode des Abdampfens die billigere sei, geht dem Herausgeber während des Druckes von Hrn. P. W. Hofmann in Wocklum folgende Notiz zu: In Dieuze, wo täglich 2 500 Kg Schwefelsäure von 66° B. in Glasgefässen concentrirt werden, stellen sich die Ausgaben für 1000 Kg wie folgt:

Steinkohlen 200 Kg	4	Rmk.
Arbeitslohn	3	„
Bruch an Ballons	1	„

Beobachtet man bei der Concentration die Vorsichtsmaassregel, dass man nach sechs Wochen sämmtliche Concentrationsballons, ob sie beschädigt sind oder nicht, durch neue ersetzt, so kann man den Bruch fast gänzlich vermeiden, und die Ausgaben für Concentrationsballons auf circa 75 Pf. reduciren.

[A. W. H.]

verwendete Schwefelsäure frei von Stickstoffverbindungen; zeigte sich bei der Prüfung mit Indigo ein Gehalt von nitroser Säure, so wurde nach dem Vorschlag von Pelouze der Säure in den Bleipfannen etwas Ammoniumsulfat zugesetzt.

Die beiden Firmen, welche in Wien Platinkessel ausgestellt hatten, waren Desmoutis, Quenessen & Co. in Paris und Johnson & Matthey in London. Die Apparate unterscheiden sich in einigen Details. Das englische Haus wendet Doppelheber und Kühlschlangen an, während die französische Firma einen einfachen langen Heber anbringt. Der Helm, welcher die schwache Säure abführt, ist bei den englischen Apparaten dem Kessel zugeneigt, während derselbe bei den Pariser Apparaten etwas abwärts gebogen ist. Bei der englischen Einrichtung wird durch das Zurückfliessen weniger schwache Säure, dagegen eine geringere Menge von stark concentrirter Schwefelsäure im Vergleich mit den Leistungen der französischen Apparate gewonnen werden.

Die Urtheile verschiedener Fabrikanten über die Apparate beider Firmen lauten im Ganzen gleich günstig. Die englischen Schwefelsäurefabriken beziehen der Bequemlichkeit wegen die Platinkessel meist aus London, während viele Fabrikanten des Continents mit Desmoutis, Quenessen & Co. in Verbindung bleiben, schon um im Falle von Reparaturen möglichst rasch den Transport der Apparate besorgen zu können.

Die beiden Platinkessel, welche in Wien ausgestellt waren, hatten einen Heber neuer Construction, dessen im Kessel befindlicher Schenkel an einer mit den Feuerzügen in gleicher Höhe liegenden Stelle eine seitliche Oeffnung hat. Mit dieser Vorrichtung kann die Säure im Apparate nicht unter das Niveau herabsinken, welches mit der Oberkante der Feuerzüge in gleicher Höhe liegt. Es bleibt also das Platinblech stets von Flüssigkeit bedeckt, während bei der älteren Anordnung dadurch, dass der Arbeiter den Stand der Säure nicht beobachtet, der Heber den Inhalt des Kessels soweit entleeren konnte, dass die Feuergase das trockne Blech erhitzen und schadhaft machen konnten.

Die Vorrichtung am Platinapparate von Desmoutis, Quenessen & Co. ist von dem Verfasser [1]) angegeben worden.

Um die Entleerung des Apparates unter das gewünschte Niveau zu verhindern, steht die seitliche Oeffnung im Heber mit einem von oben eintauchenden Luftröhrchen in Verbindung. Auf die Weise wird bewirkt, dass der Heber immer von der tiefsten Stelle des Apparates Schwefelsäure abzieht, während eine einfache seitliche Oeffnung im Heberrohr ohne aufwärts mündenden Rohransatz während des regelmässigen Betriebes an dieser Stelle ein Einfliessen von Schwefelsäure in den Heber zur Folge haben würde. Um während des Kochens im

---

[1]) R. Hasenclever, Ber. chem. Ges. VI, 502.

Apparate das Ausspritzen von Schwefelsäure zu verhindern, ist oben am Luftrohr ein Trichter (mit Deckel zum Abheben) angebracht. Will man den Apparat ganz entleeren, so verschliesst man die Oeffnung im Trichter mit einem Stöpsel, der nicht von dem den Apparat bedienenden Arbeiter aufbewahrt wird.

Bei der zu demselben Zwecke von Johnson, Matthey & Co. getroffenen Anordnung ist in dem Luftrohr oben ein Wechselhahn eingeschaltet, um den Apparat leer hebern zu können. Es ist wahrscheinlich, dass der Arbeiter den Hahn meist schliessen wird, denn wenn der Heber abgelaufen ist, hat er die Mühe, ihn wieder füllen zu müssen, um weiter zu arbeiten. Er arbeitet alsdann mit einer Vorrichtung, die gerade so functionirt wie ein gewöhnliches Heber, indem die seitliche Oeffnung in demselben bei geschlossenem Hahn nicht mit der Atmosphäre communicirt.

A. de Hemptinne [1]) hat einen Apparat construirt, um im luftverdünnten Raume Schwefelsäure ohne Anwendung von Glas und Platin auf 1·84 Vol.-Gew. einzudampfen. Der Apparat soll bei Brüssel functioniren, wird aber sonst wenig angewandt.

Baist & Rössler betrieben versuchsweise in der chemischen Fabrik zu Griesheim einen modificirten Platinapparat, wie er von Johnson, Matthey & Co. patentirt worden ist. Bei dieser Disposition ist nur der untere Theil des Kessels, welcher die Säure enthält und von den Feuerungsgasen umspült ist, von Platin, während der Helm aus Blei construirt ist. Dieser Apparat kostet daher nicht halb so viel als ein gewöhnlicher Platinkessel; er gab indessen im Betrieb zu vielen Reparaturen Anlass, weil die Bleifläche von unten zu sehr erhitzt und von oben durch die Kühlflüssigkeit zu stark belastet war.

Faure & Kessler, Schwefelsäurefabrikanten in Clermont-Ferrand (Puy de Dome), haben die Construction der Concentrationsapparate aus Platin und Blei zu verbessern gesucht und ihr Verfahren in einer besonderen Brochüre: „*Notice sur les appareils à cuvette pour la concentration à 66⁰ B. de l'acide sulfurique*" beschrieben.

Die Säure wird in einer ganz flachen Platinschale von circa 70 cm Durchmesser erhitzt. Ueber dieser Schale befindet sich ein recht geräumiger Bleikasten, in welchem die schwache überdestillirende Schwefelsäure condensirt wird. Diese Construction bietet mehr Garantien für die Haltbarkeit als der direct auf dem Kessel befindliche Helm, auch soll der Apparat in der That Monate lang ohne Reparatur betrieben werden können. Die Erfinder stellen eine vergleichende Kostenberechnung in ihrer Brochüre auf und werden als Hauptvortheile hervorgehoben:

---

[1]) A. de Hemptinne, Dingl. pol. J. CCV, 419; Wagn. Jahresber. 1872, 243.

1. Verminderung des Ankaufspreises im Verhältniss von 300 bis 350 p. C.
2. Keine Abnutzung des Platins.
3. Eine Verminderung von 90 p. C des Verlustes bei etwaiger Beschädigung des Brennkolbens (*alambic*).
4. Ersparniss von Brennmaterial.
5. Eine Reduction von 30 bis 60 p. C. des Arbeiterlohnes.
6. Gänzliche Abschaffung der zum Füllen dienenden steinernen Krüge; folglich kein Verlust mehr durch Zerbrechen derselben.
7. Gefahrlose Arbeit.
8. Grössere Regelmässigkeit.
9. Geringere Abnutzung und Werthverminderung des Platins ($^1/_{20}$) gegen früher.
10. Grosse Bequemlichkeit für Reparaturen in Löthung.

Ein Apparat von Faure & Kessler zum Preise von 15 000 Frcs. soll circa 2500 Kg Schwefelsäure von 66° B. in 24 Stunden liefern.

Ein Apparat von derselben Leistungsfähigkeit, ganz aus Platin, kostet bei Desmoutis, Quenessen & Co. 30 000 Frcs., selbst wenn das Platin mit 1000 Frcs. bezahlt wird, und nicht 45 000 Frcs., wie in der genannten Brochüre angegeben ist. Die Anlagekosten für einen Concentrationsapparat für Schwefelsäure von 66° B. lassen sich also um 50 p. C. reduciren, wenn sich das System von Faure & Kessler in der Praxis bewähren sollte. Versucht wird es in verschiedenen Fabriken und bleiben die Betriebsresultate abzuwarten.

Die von 2. bis 10. angeführten Vortheile kommen bei Beurtheilung des neuen Systems nicht in Betracht. Ersparniss an Kohle und Arbeitslohn liegen nicht vor, steinerne Krüge können auch bei gewöhnlichen Platinapparaten, wo sie im Gebrauche sind, abgeschafft werden und ist die Abnutzung der Platinschale mit einer höheren Summe in Rechnung zu bringen, da bei der jetzt üblichen Construction gerade der untere Theil am meisten leidet, während das Gewicht von Helm und Heber annähernd constant bleibt.

Stolberg, 1. Februar 1874.

Den Aufsatz Schwefelkohlenstoffindustrie s. unter „Kohlenstoff und seine Verbindungen."

Hinsichtlich der Regeneration des Schwefels bei der Sodafabrikation vergl. den in einem späteren Theile dieses Berichtes folgenden Aufsatz über Verwerthung der Sodarückstände.

Die auf der Wiener Weltausstellung für Schwefel und Schwefelsäure verliehenen Auszeichnungen sind, des Zusammenhangs dieser Industrie mit der Sodaindustrie halber, unter denjenigen für Sodaindustrie verzeichnet.

Stickstoffverbindungen.

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Von M. Seidel,

Fabrikdirector in Amsterdam.

Wenn der Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 mit Recht behaupten konnte, die Ammoniakindustrie befinde sich noch auf dem nämlichen Standpunkte wie im Jahre 1851, so haben sich die Dinge während des jüngst abgelaufenen Decenniums wesentlich anders gestaltet.

Sowohl in technischer wie commercieller Hinsicht hat sich dieser Industriezweig in ungeahnter Weise entwickelt.

Bis zum Anfang der 60er Jahre musste die Fabrikation von Ammoniaksalzen im Verhältniss zu der Menge des vorhandenen Rohmaterials als eine geringe bezeichnet werden. Die Preise der Producte waren nicht hoch genug, um zu einer vermehrten Production aufzufordern, die technischen Manipulationen endlich waren meist ziemlich primitiver Natur.

In letzter Zeit, und ganz besonders seit 1870, hat aber die Verwerthung des schwefelsauren Ammoniums für die Zwecke des Landbaues von Jahr zu Jahr zugenommen und die technische wie commercielle Entfaltung der Industrie hat begreiflich mit der erhöhten Nachfrage gleichen Schritt gehalten.

Von den im Handel vorkommenden Ammoniaksalzen hat das Sulfat eine ganz überwiegende Bedeutung; es wird fast ausschliesslich in der Landwirthschaft oder in der Alaunfabrikation verwerthet.

Auch die Anwendung von kaustischem Ammoniak hat stark zugenommen, dagegen ist der Verbrauch von sublimirtem und krystallisirtem Salmiak sehr zurückgetreten, so dass in vielen Fabriken die Einrichtungen für diesen Industriezweig aufgegeben und durch Apparate zur Darstellung von Ammoniumsulfat ersetzt worden sind.

Die Quellen des Ammoniaks sind im Wesentlichen dieselben geblieben.

Voran stehen noch immer die sogenannten Ammoniak- oder Gaswasser der Steinkohlengasfabriken, denen gegenüber alle übrigen von der Industrie ausgebeuteten Quellen vollständig verschwinden.

Die Quantität der Ammoniaksalze, welche aus den Nebenproducten der Blutlaugensalzfabrikation, der Beinschwarzbrennereien, aus gefaultem Harn etc. dargestellt wird, bildet nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Gesammtproduction.

An Vorschlägen, neue Ammoniakquellen zu erschliessen, hat es allerdings nicht gefehlt. So hat sich Hunt[1]) in England ein Verfahren patentiren lassen, mit Hilfe dessen er Salmiak gewinnt durch Ueberleiten einer Mischung von Salzsäure und Stickstoff (oder Luft) über glühenden Coke, den man mit Eisenchlorid oder Manganchlorür imprägnirt hat. Es ist dies nichts Anderes, als die Auffrischung eines schon vor 18 Jahren von R. Wagner[2]) gemachten Vorschlags; der einzige Unterschied ist der, dass Hunt Mangansalze anwenden will, während R. Wagner ein Salz des Magnesiums in Vorschlag gegebracht hatte. Industrielle Bedeutung hat der angeregte Process bis jetzt nicht gewonnen. Dasselbe gilt von einem Verfahren, welches Hutchinson[3]) für die Darstellung von Ammoniakverbindungen in Aussicht genommen hat und welches darin besteht, dass die stickstoffhaltigen Abfälle der Stärkefabriken in Retorten mit Kalk oder kaustischem Natron destillirt werden sollen. An dieser Stelle muss auch noch kurz der Methode gedacht werden, mittelst deren Coste und Paupin de Rosnay[4]) den Ammoniakgehalt der Canalwasser (Schleusenwasser) ausbeuten wollen. Diese Wasser sollen mit Magnesia und einem löslichen Phosphat versetzt, die niedergeschlagenen unlöslichen Ammoniummagnesiumphosphate gesammelt, getrocknet und in Retorten mit Kalk geglüht werden. Das sich entwickelnde Ammoniak würde in Säure geleitet werden, während der Rückstand als Dünger Verwerthung fände. Aber auch in diesem Falle ist man über das Stadium der Versuche kaum hinausgelangt.

Darstellung des Ammoniaks aus Gaswasser. Das Ammoniak- oder Gaswasser, welches sich theils in den Condensatoren, theils in den Waschapparaten der Steinkohlengasfabriken ansammelt, besteht aus einer Lösung von flüchtigen und fixen Ammoniakverbindungen in sehr veränderlichem Verhältniss. Die ersteren bestehen aus Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und freiem Ammoniak; die letzteren hauptsächlich aus den Ammoniumsalzen der Rhodanwasserstoff- und unterschwefligen Säure neben Spuren von Ammonium-sulfat und -chlorid.

---

[1]) Hunt, Chem. News 1864, IX, 32. [2]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1856, 83 und 1857, 122. [3]) Hutchinson, Chem. News 1864, IX, 31. [4]) Coste et Paupin de Rosnay, Ann. d. génie civil 1867, 807; Monit. scientif. 1868, 516; Deutsche Industriezeitung 1868, 298.

Der Gehalt des Gaswassers an Ammoniakverbindungen ist ein sehr wechselnder; da es aber im Interesse der Gasreinigung liegt, das Ammoniak möglichst vollständig zu absorbiren und thunlichst starke Concentration den Werth des Gaswassers wesentlich erhöht, so liefern die Gasfabriken in letzter Zeit das Wasser von meist höherem Ammoniakgehalt als früher.

Die annähernde Werthbestimmung des Ammoniakwassers wird mit dem Aräometer ausgeführt; da jedoch das Volumgewicht des Gaswassers sowohl durch die Qualität des ursprünglich zum Waschen des Gases verwendeten Wassers als auch durch die Anwesenheit fremdartiger Bestandtheile erheblich beeinflusst wird, so ist die aräometrische Werthbestimmung eine sehr unsichere, wie folgende Tabelle erweist, in welcher die bei der Analyse verschiedener nach der Anzeige des Aräometers gleichwerthigen Gaswasser erhaltenen Versuchsprocente zusammengestellt sind.

Grade Beaumé bei 15^0 C.

2^0	$2·50^0$	3^0	$3·50^0$	4^0	$4·50^0$	5^0	6^0
1·16	1·30						
1·42	1·43						
1·50	1·63	1·63					
1·77	1·77	1·76					
	1·98	1·90	1·87				
	2·18	2·10	2·00				
	2·65	2·38	2·24				
		2·45	2·40	2·55			
			2·72	2·72	2·79		
				2·90	2·85		
				3·40	3·06		
					3·40		
					3·53	3·67	3·74

Der Gehalt an fixirtem Ammoniak ist durchschnittlich 0·3 p. C., gleichgültig, ob die Aräometergrade höhere oder niedere sind. Der Schwefelgehalt ist im Mittel 0·33 bis 0·50 p. C.

Die Verarbeitung des Gaswassers geschieht jetzt fast allgemein in der Weise, dass man das Gas durch Destillation in eisernen Kesseln austreibt, indem man die Kessel entweder durch directes Feuer oder durch gespannten Dampf erhitzt, oder indem man gleichzeitig in die

erwärmte Flüssigkeit Luft einbläst (J. Braby[1]) und J. Baggs.) Einige englische Fabrikanten bedienen sich ähnlicher Apparate wie die Scrubbers der Gasfabriken, in denen das Gaswasser von oben einfliesst, während der gespannte Dampf von unten aufsteigt, ein Verfahren, welches insofern zu beanstanden ist, als solche Fabriken Kalk entweder gar nicht oder doch nur in sehr unzweckmässiger Weise zur Anwendung bringen können[2]).

In der Fabrik von van der Elst und Matthes in Amsterdam werden die Gaswasser der meisten holländischen Gasanstalten, welche dem Etablissement in besonders construirten Barken auf den zahlreichen Canälen zugehen, in folgender Weise auf Ammoniumsulfat verarbeitet.

Die Wasser werden aus eisernen Destillirgefässen, welche 35 bis 50 Hl Flüssigkeit fassen, durch gespannten Dampf destillirt, welcher von fünf Dampfkesseln von je 30 Pferdekräften geliefert wird. Die Destillirkessel stehen in gleicher Höhe und bilden jedesmal paarweise einen Apparat, aus welchem man, da die Kessel durch Wechselhähne in Verbindung stehen, alternirend destilliren kann.

Die flüchtigen Ammoniakverbindungen werden zunächst ohne Kalkzusatz abdestillirt, alsdann wird die zur Zersetzung der fixen Ammoniaksalze nöthige Menge Kalkmilch durch Dampfdruck eingeführt. Die Destillationsproducte gelangen zuerst in einen Sammelapparat, und von hier, durch fünfzöllige (13 cm) Ventilhähne abwechselnd in grosse Schwefelsäurerecipienten, in welchen das Ammoniak, da die Hähne gestatten, die Producte beliebig aus dem einen in den anderen Recipienten zu leiten, ohne den geringsten Verlust absorbirt wird.

---

[1]) J. Braby, Chem. News XX, 182. [2]) Die folgende Beschreibuug des in der Fabrik der Herren Jaffé u. Darmstädter in Berlin zur Salmiakgeistfabrikation angewendeten Apparates verdankt der Herausgeber Hrn. Dr. L. Darmstädter. Derselbe besteht aus drei übereinanderliegenden Kesseln von circa 50 Hl Inhalt, von denen die beideu untersten durch directe Feuerung erhitzt werden und mit Rührwerken zur innigen Mengung des Kalkes mit dem Gaswasser und Verhütung des Anbrennens des Kalks versehen sind. Der oberste Kessel dient als Vorwärmer uud gewissermaassen als Dephlegmator. Vom dritteu Kessel wird das Gas zur Entfernung des noch beigemengten Wasserdampfs durch ein möglichst ausgedehntes, am besten 20 bis 25 m langes System von Liebig'schen Kühlern geführt und gelangt von da endlich in die Waschflaschen und Condensatiousapparate, die unter sich wieder durch mit Holzkohle gefüllte Rohre verbunden sind, welche etwaige Reste von Empyreuma entziehen sollen. Durch genügende Länge der Rohrleitung und Einschaltung mehrerer Waschflaschen gelingt es, einen völlig chemisch reinen Salmiakgeist zu erzielen. Bei der Darstellung des Salmiakgeists ist es selbstverständlich erforderlich, die ganze Menge des zur Zersetzung nöthigen Kalks vor Beginn der Operation in die Kessel einzubringen, da sonst leicht eine Verunreinigung des Productes durch flüchtige Ammouiakverbindungen (Schwefelammonium, Ammoniumcarbouat) stattfinden würde.

Die überschüssigen Wasserdämpfe, denen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure beigemengt sind, werden durch einen besonderen Schornstein mit einer geeigneten Feuervorrichtung zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs aus den Recipienten entfernt.

Auf dem Wege dahin werden diese Dämpfe durch lange Röhrenleitungen geführt, welche das zu destillirende Gaswasser auf 50 bis 60° vorwärmen. Ausser erheblicher Ersparniss an Brennmaterial wird hierdurch noch der weitere Vortheil erreicht, dass sich aus dem Schwefelwasserstoff die grössere Menge von Wasserdampf niederschlägt, was die Verbrennung des Gases wesentlich erleichtert.

Die Jahresproduction der Fabrik von van der Elst und Matthes beträgt etwa 1200 Tonnen Ammoniumsulfat.

Alle Fabriken, die Gaswasser in grösserem Maassstabe verarbeiten, sind genöthigt, mit der grössten Sorgfalt die schädlichen Emanationen zu überwachen, welche mit dieser Industrie unzertrennlich verbunden sind.

Nicht nur erfahren, wenn geeignete Vorrichtungen fehlen, die Adjacenten durch die massenhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine empfindliche Schädigung, sondern auch die Arbeiter werden in den Fabriken von heftigen Augenentzündungen heimgesucht.

Der Fortschritt nach dieser Richtung besteht wesentlich in der Verbesserung der Brenner (zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs) und der Construction von Schornsteinen mit erhöhter Zugkraft.

Die Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz, welche in drei grossen Etablissements jährlich etwa 3000 Tonnen Ammoniumsulfat und ausserdem grosse Mengen kaustischen Ammoniaks producirt, hat die Vorrichtungen, welche sie zur sanitären Verbesserung ihrer Werkstätten eingeführt hat, in einem besonderen Aufsatze beschrieben [1]).

Als eine erhebliche Verbesserung müssen ferner noch die Sicherheitsventile angeführt werden, welche neuerdings an keinem Destillirkessel mehr fehlen. Obschon diese Apparate bei normalem Betriebe unter geringem Drucke arbeiten, so können doch auf verschiedene Weise Verstopfungen in den Gasentbindungsröhren eintreten, welche leicht zu Kesselexplosionen Veranlassung geben, wie solche im Jahre 1867 in den Etablissements von van der Elst & Matthes in Amsterdam und Kunheim & Co. in Berlin vorgekommen sind. Durch Einführung von Ventilen sind diese Gefahren ein- für allemal völlig beseitigt.

Anwendungen des Ammoniaks. Wie bereits erwähnt, hat sich namentlich der Verbrauch von Ammoniumsulfat in der Landwirth-

---

[1]) *Note relative aux divers produits et aux ouvrages exposés à Vienne par la Compagnie Parisienne.*

schaft mehr und mehr eingebürgert. Dem Guano und allen fermentirenden Düngmitteln gegenüber besitzt dieses Salz den grossen Vorzug, dass das Ammoniak in demselben gebunden ist, und wenn auch in Folge dieses Umstandes die Wirkung desselben eine langsamere ist als die des Guanos, so erweist sie sich doch auch von entschieden grösserer Nachhaltigkeit [1]).

Auch die Production von kaustischem Ammoniak hat sich ganz erheblich gesteigert.

Grosse Mengen davon werden von der Carré'schen Eismaschine in Anspruch genommen, welche, obwohl immer noch mit mancherlei Mängeln behaftet, gleichwohl mit jedem Tage grössere Verbreitung findet [2]).

Kaustisches Ammoniak findet ferner auch eine sich mehr und mehr steigernde Verwerthung in den tinctorialen Industrien. Die allerneueste Zeit hat endlich eine unerwartete Anwendung desselben für die Indigobereitung auf Java gebracht.

Nach dem alten Verfahren wurde bei der Darstellung des Farbstoffes aus den verschiedenen Indigofera-Arten der gährenden Masse Kalk zugesetzt. Ein belgischer Chemiker, J. Sayers in Djócjocarta auf Java, hat dort eine neue Bereitungsweise eingeführt, indem er der Flüssigkeit während der Gährung statt des Kalks Ammoniak hinzufügt und auf diese Weise einen reineren Farbstoff erzielen soll.

Die erfolgreiche Wiederaufnahme der schon vor mehr als 30 Jahren versuchten Methode, durch Behandlung von Chlornatrium mit Ammoniumcarbonat Soda zu erzeugen, hat der Darstellung von Ammoniak in den letzten Jahrzehnten ebenfalls bedeutenden Vorschub geleistet. Sollte, wie es fast den Anschein hat, der Ammoniak-Sodaprocess in grösserem Umfange zur Ausführung kommen, so würde dieser Umstand zur weiteren Entwickelung der Ammoniakindustrie sehr wesentlich beitragen [3]).

Die Verdichtbarkeit des Ammoniaks und seine grosse Löslichkeit in Wasser haben zu dem Gedanken geführt, dasselbe als Bewegkraft für Maschinen zu verwenden.

---

[1]) Man hat in neuerer Zeit mehrfach versucht, durch directe Auslaugung der in den Gasanstalten verwandten Reinigungsmasse (Raseneisenstein mit Sägespänen) das in derselben sich anhäufende Ammoniak zu gewinnen und zu Düngezwecken zu verwerthen, indess haben diese Versuche in Folge des grossen Rhodangehalts des so gewonnenen Sulfats und dessen schädlichen Einflusses auf das Pflanzenwachsthum zu keinem günstigen Resultate geführt. (Briefl. Mittheil. von Hrn. Dr. L. Darmstädter an den Herausgeber.)

[2]) Vergl. den Aufsatz von Dr. Meidinger, S. 74 dieses Berichts.

[3]) Nach Privatmittheilungen, welche dem Herausgeber von deutschen Ammoniakfabriken zugehen, ist eine Vermehrung der Nachfrage nach Ammoniumcarbonat in Folge seiner Anwendung für den Ammoniak-Sodaprocess bis jetzt kaum verspürt worden. [A. W. H.]

Die erstcn, dicscs Ziel anstrebendcn Versuche, sind von Tellier und Flandrin[1]) angcstellt wordcn. Im Anschluss an diese Versuchc hat später Tellier das Ammoniak den mannichfaltigsten Vcrwendungen in dcr Technik dienstbar zu machcn gesucht, ohne jedoch zu durchschlagenden Erfolgen zu gelangen, was theilweise wohl auch dem Umstande zuzuschreiben sein mag, dass sich der Handclswerth des Ammoniaks in den letzten Jahren so sehr gesteigert hat.

Tellier hat seine Vorschläge gesammelt und in einem besondcren Werke: *L'ammoniaque dans l'industrie*, Paris, J. Rothschild, 1867, niedergelegt. Auch Delaporte[2]) hat sich für Frankreich eine Ammoniakgasmaschine patentiren lassen[3]).

Noch mögen hier schliesslich einige Vorschläge kurz erwähnt werden, welche die Darstellung verschiedener Ammoniumverbindungen betreffen.

Bekanntlich wird das Ammoniak nicht nur von Säuren, sondern auch von vielen Salzen fixirt, welche in diesem Falle dem Ammoniak gegenüber die Rolle einer Säure spielen. Diese Verbindungen, über welche zahlreiche Versuche von H. Rose, Persoz und Rammelsberg vorliegen, entlassen das Ammoniak beim Erwärmen, eine Eigenschaft, welche im Laboratorium vielfach für die Darstellung des verflüssigten Ammoniaks verwerthet worden ist. Neuerdings hat Knab[4]) den Vorschlag gemacht, derartige Salzverbindungen des Ammoniaks industriell zu gewinnen, um das Gas in dieser Form zu magiziniren. Dieselben würden alsdann nur gelinde erhitzt zu werden brauchen, um alsbald einen Strom von trocknem Ammoniakgas zu liefern. Chlorcalcium könne auf diese Weise 50 p. C. seines Gewichtes an Ammoniak aufnehmen, während starker Salmiakgeist nur 20 p. C. Ammoniak enthalte. Letztere Angabe ist jedenfalls ein Irrthum, da Wasser selbst bei 15° mehr als 30 p. C. seines Gewichtes an Ammoniak aufzunehmen im Stande ist.

Das für analytische Zwecke so vielfach verwendete Schwefelammonium ist bisher fast nur durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in kaustisches Ammoniak bereitet worden. Fabrikmässig wird diese Substanz von Spence[5]) gewonnen, indem er Ammoniumsulfat oder

---

[1]) Tellier u. Flandrin, Compt. rend. LX, 59; Monit. scientif. 1865, 134; Dingl. pol. J. CLXXVI, 163, Deutsche Industriezeit. 1865, 126; Wagn. Jahresber. 1865, 279. [2]) Delaporte, Génie industr. Août 1865, 63; Dingl. pol. J. CLXXVII, 423. [3]) Lamm in New-Orleans soll (nach Engineer 1872 Jan.-Heft) eine Ammoniakmaschine construirt haben, die für Strassenbahnen in New-Orleans praktisch erprobt sein soll; die Hauptschwierigkeit bei derartigen Motoren: der Ammoniakverlust, ist hierbei durch Anwendung von Oelverschluss bei den Stopfbüchsen fast gehoben. [4]) Knab, Chem. News 1866, XIII, 192; Deutsche Industriezeit. 1866, 178; Wagn. Jahresber. 1866, 205. [5]) Spence, Mech. Mag. Nov. 1866, 307; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 397; Polyt. Centralbl. 1867, 461.

Ammoniumchlorid, mit der doppelten Gewichtsmenge von Sodarückständen oder Gaskalk gemischt, der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt und die Destillationsproducte durch geeignete Condensationsvorrichtungen verdichtet.

Endlich hat Kunheim[1]) eine einfache, aber unter Umständen sehr vortheilhafte Verbesserung in der Darstellung des Ammoniumcarbonats angegeben. Bisher hat man dieses Salz fast nur durch Zerlegung von Salmiak mit Calciumcarbonat gewonnen, wobei verhältnissmässig werthloses Chlorcalcium als Nebenproduct erhalten wird. Indem man statt Calciumcarbonat das entsprechende Bariumsalz anwendet, erhält man eine Lösung von Chlorbarium, welche mit Nutzen zur Darstellung von Permanentweiss verwerthet werden kann.

Auszeichnungen für Ammoniak und Ammoniaksalze auf der Wiener Weltausstellung:

Fortschrittsmedaille.

Niederlande.

ELST, VAN DER, u. MATTHES *Amsterdam.* [4]

Anerkennungsdiplom.

Belgien.

SOCIÉTÉ ANONYME POUR LA FABRICATION DU GAZ A LIÈGE ET A VERVIERS *Lüttich und Verviers.* [42]

(Siehe auch die Auszeichnungen für chemische Präparate.)

---

[1]) Kunheim, Deutsche Industriezeit. 1866, 178; Chem. News 1866, XIII, 192; Wagner's Jahresbericht 1866, 202.

Salpetersäure und ihre Salze.

Von Dr. Adolph Geyger

in Berlin.

Salpetersaure Salze. Noch zu Anfang dieses Jahrhunderts kam ein Theil des Salpeters, welchen die verschiedenen Länder Europas verarbeiteten, als sogenannter exotischer Salpeter aus Indien, und der Rest des Bedarfs wurde durch Auslaugen von natürlicher oder künstlicher Salpetererde als einheimischer Salpeter erhalten.

Der Verbrauch an salpetersauren Salzen in der chemischen Industrie und der Fabrikation von Schiesspulver sowie anderer Sprengmaterialien hat jedoch in so starkem Verhältniss zugenommen, dass die früheren Bezugsquellen schon lange nicht mehr genügen konnten. Eine neue Quelle erschloss sich in dem vor mehr als 50 Jahren im District Tampa an der Grenze zwischen Chili und Peru [1]) entdeckten mächtigen Lager eines an Natriumsalpeter sehr reichen Minerals, dessen Ausbeutung in steter Zunahme begriffen ist und welches jetzt bei Weitem den grössten Theil des Rohmaterials für die in der Industrie gebrauchten Nitrate liefert.

Nach den Angaben von Dr. G. Langbein [2]) bestanden im Jahre 1871 in dem peruanischen Salpeterdistricte 11 grössere Salpeterraffinerien mit einer Tagesproduction von circa 6000 Centner gereinigten Natriumsalpeters. Das salpeterhaltige Mineral (*Caliche* genannt) findet sich in Schichten von 0·25 bis zu 1·5 m Mächtigkeit, die nur in seltenen Fällen zu Tage treten. Das überliegende Gestein (*costra*) hat eine Dicke von $^1/_2$ bis zu 2 m und besteht vorzugsweise aus einem harten Conglomerat von Sand, Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien. Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; es enthält 48 bis 75 p.C. Natriumnitrat, 20 bis 40 p. C. Chlornatrium und wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid etc., sowie unlösliche Erdtheile und organische Substanzen (Guano). Es wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Ein Theil der Fabriken

[1]) Rivero, Schweigger's Journ. XXXIV, 450. [2]) Langbein, Wagn. Jahresber. 1871, 300 u. 1872, 290.

arbeitet in offenen viereckigen Behältern, die besser eingerichteten aber in geschlossenen eiförmigen Kesseln, welche mit zwei beweglichen Deckeln versehen sind, von denen der obere zum Einfüllen des Caliche, der untere zum Entleeren des erschöpften Minerals dient. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden, der in ungefähr $^1/_4$ der Höhe des Kessels angebracht ist und aus vier in Angeln beweglichen Stücken besteht. Die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial in ihrer ganzen Höhe, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und durch directen Dampf erhitzt, welcher aus vier bis unter den falschen Boden reichenden Röhren einströmt. In $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden ist die Flüssigkeit genügend mit Salpeter gesättigt und wird in Klärbottiche abgelassen; nach mehrstündiger Ruhe fliesst die klare Lauge in flache Krystallisirgefässe, die an einem möglichst freien, dem Winde zugänglichen Orte angebracht sind. In neuester Zeit hat man noch einen zweiten Klärbottich eingeschaltet, worin die Lauge circa $^1/_2$ Stunde bleibt, um das mechanisch suspendirte Kochsalz abzusetzen, ehe sie in die Krystallisirgefässe gelangt.

Der in dem Siedekessel bleibende Rückstand, welcher noch zwischen 15 und 35 p. C. Natriumsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch mit Brunnenwasser ausgekocht. Das Entleeren der geschlossenen Kessel geschieht einfach durch Herablassen des unteren Bodens, wodurch der Rückstand in untergeschobene Wagen fällt, in denen er aus der Fabrik weggefahren wird. Die in den Krystallisirgefässen abgeschiedenen Salpeterkrystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer grossen dem Luftzuge ausgesetzten Fläche (*Cencha* genannt) in Schichten von 30 bis 50 cm Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Die Gesammtkosten für 1 Centner Chilisalpeter bis zur Einfuhr nach Europa berechneten sich im Jahre 1871 nach Langbein durchschnittlich:

Productionskosten	3·25	Rmk.
Transport zum Hafen	2·40	„
Verschiffungskosten	0·25	„
Fracht nach Europa	2·75	„
Kosten daselbst	0·25	„
	8·90	Rmk.

W. Lloyd[1]) berechnete im Jahre 1868 die Darstellungskosten auf 8·40 Rmk. pr. Centner, die Preiserhöhung trotz des verbesserten Reinigungsverfahrens hat ihren Grund in der enormen Steigerung der Arbeitslöhne und der Frachten nach dem Hafen Iquique. Obgleich die Salpeterdistricte seit einigen Jahren durch eine Eisenbahn mit dem

[1]) Lloyd, Wagn. Jahresb. 1869, 247.

Hafen verbunden sind, wird doch noch der grösste Theil der producirten Waare auf Maulthieren transportirt.

Die Exportation des Salpeters ist in stetem Zunehmen begriffen, wie folgende Zahlen beweisen:

1830 . . .	18 700 Ctr.	1860 . . .	1 370 248 Ctr.
1835 . . .	140 399 „	1870 . . .	2 943 413 „
1840 . . .	227 362 „	1871 . . .	3 605 906 „
1850 . . .	511 845 „	1872	mehr als 4 Mill. Ctr.

Durch Decret vom 12. Juli 1873 hat die Peruanische Regierung den Verkauf des Salpeters selbst in die Hand genommen und die Quantität der jährlich zu exportirenden Waare auf $4^{1}/_{2}$ Millionen Centner fixirt. Ueber die Wirkung dieses Monopols auf den Salpeterhandel lässt sich bis jetzt noch kein Urtheil abgeben.

Als Beispiel der Zusammensetzung des in Europa importirten gereinigten Natronsalpeters soll eine von R. Wagner[1]) publicirte sehr vollständige Analyse hier Platz finden:

Natriumnitrat	94·03
Natriumnitrit	0·31
Natriumchlorid	1·52
Natriumsulfat	0·92
Natriumjodat	0·29
Kaliumchlorid	0·64
Magnesiumchlorid . . .	0·93
Borsäure	Spur
Wasser	1·36
	100·00

Die Mutterlauge der Raffinerien enthält von $2^{1}/_{2}$ bis 5 g Jod im Liter und wird auch von einigen Fabriken in Peru auf Jod verarbeitet. (Vergl. auch S. 137 u. 139 dieses Berichts.)

Ueber die Entstehung der mächtigen Salpeterlager in Peru haben verschiedene Forscher ihre Ansichten veröffentlicht, ohne jedoch eine völlig genügende Erklärung zu geben; fast will es scheinen, als hätten bei ihrer Bildung bis jetzt unbekannt gebliebene Bedingungen obgewaltet. Nach H. Reck[2]) soll der Chilisalpeter das Oxydationsproduct grosser Lager von Guano sein, wobei jedoch, wie schon Nöllner richtig bemerkt, unerklärt bleibt, wohin die grosse Masse von schwer löslichem Calciumphosphat gekommen, während das so leicht lösliche Natriumnitrat zurück geblieben ist. Die Ansicht von C. Nöllner[3]) hat wohl die grösste Wahrscheinlichkeit für sich; er glaubt, dass in Folge von Stürmen gewaltige Massen von Seetangen in jene Bucht von Südamerika geworfen wurden, die sämmtlich stickstoffhaltig sind und durch ihre langsame

[1]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1869, 248. [2]) H. Reck, Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1863, 188, 207, 225, 229; Wagn. Jahresber. 1863, 303. [3]) C. Nöllner, Journ. f. prakt. Chemie CII, 459; Wagn. Jahresber. 1868, 290.

Oxydation zur Bildung von salpetersaurem Natrium Veranlassung gegeben haben.

Für die Richtigkeit seiner Ansicht führt Nöllner noch das constante Vorkommen von Jod in dem Salpeter an und schliesst daraus, dass dieselben nur den stickstoffhaltigen Jodsammlern des Meeres, den Seetangen, ihren Ursprung verdanken können. Die geographische Lage der Salpeterlager stimmt in der That sehr gut mit dieser Theorie, da an der dortigen Küste vom Meer herkommende Westwinde vorherrschend sind, deren Wirkung noch durch die längs der Küste gehende Meeresströmung unterstützt wird. Wenn diese Westwinde nur einigemal in Jahrhunderten als heftige Orkane auftraten und von der ungeheuren Fläche des grossen Oceans colossale Massen von Tangen und anderen Seepflanzen auf das Land warfen, welches gänzlich regenlos ist und aus einer dürren Ebene oder hügelig aufgeschwemmtem Land besteht, so musste sich genau eine solche Zone von Meerespflanzen bilden, wie sie die Salpeterlager in Peru heute darstellen. Man muss allerdings dabei annehmen, dass der gebildete Salpeter durch vulcanische Erhebungen oder Zurücktreten des Meeres dem Einfluss der Wogen entzogen worden ist. Der geringe Kaliumgehalt des Chilisalpeters entspricht der Kalimenge in den Seepflanzen und das constante Vorkommen von Boronatrocalcit erinnert an die borsäurehaltigen Mineralien in Steinsalz- und Chlorkaliumlagern.

Kaliumnitrat. Zu der Fabrikation von Schiesspulver lässt sich das Natriumnitrat wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht gebrauchen, es muss zu diesem Zweck in Kaliumnitrat umgewandelt werden, und es sind in den letzten Jahrzehnten grosse Fabriken entstanden, welche sich mit der Darstellung dieses im Gegensatz zu dem natürlichen Kaliumsalpeter sogenannten Conversionssalpeters beschäftigen.

Die fabrikmässige Darstellung des Conversionssalpeters scheint ziemlich gleichzeitig von Wöllner [1]), Grüneberg [2]) und Nöllner [3]) in der Mitte der funfziger Jahre ausgeführt worden zu sein, als in Folge des Krimkrieges plötzlich bedeutende Nachfrage nach Kalisalpeter eintrat. Bis zu dieser Zeit lieferten Indien und die heimischen Salpeterplantagen den ganzen Bedarf der Schiesspulverfabriken. Die Ausfuhr von indischem Salpeter hat in den letzten Jahren abgenommen; die Fabrikation von einheimischem Salpeter ist in England, Frankreich und Deutschland ganz eingegangen und wird nur noch in Schweden, Russland und Spanien in kleinem Maassstabe fortbetrieben.

Die jetzt wohl ausschliesslich angewendete Methode zur Darstellung

---

[1]) Wöllner, Polyt. Notizbl. 1860, 49; Wagn. Jahresber. 1860, 204 und H. Grüneberg, Wagn. Jahresber. 1869, 248. [2]) H. Grüneberg, Polyt. Centralbl. 1868, 968; Wagn. Jahresber. 1868, 288. [3]) C. Nöllner, Polyt. Notizbl. 1867, Nro. 24, 370; Wagn. Jahresber. 1868, 288.

des Conversionssalpeters beruht auf der Umsetzung des Natriumnitrats mit Kaliumchlorid in Kaliumnitrat und Natriumchlorid, da seit der Entdeckung und Ausbeutung der Kalisalzlager in Stassfurt das Chlorkalium die billigste Quelle für Kalisalze geworden ist, und ausserdem die Umsetzung mit diesem Salze am vollständigsten ist.

Anthon[1]) hat schon im Jahre 1858 ein praktisches Verfahren zur Darstellung von Kaliumnitrat aus Chilisalpeter und Chlorkalium publicirt; Kuhlmann[2]) beleuchtete im Jahre 1859 diese Fabrikationsmethode mit besonderer Berücksichtigung für französische Verhältnisse, und Waltl[3]) wollte die chlorkaliumhaltige Mutterlauge von Soolen oder Seewasser zur Fabrikation von Salpeter benutzen.

Eine ausführliche Beschreibung der im Jahre 1866 in England gebräuchlichen Fabrikationsmethode von Conversionssalpeter ist von Lunge[4]) veröffentlicht worden. Aequivalente Mengen von Chilisalpeter und Stassfurter Chlorkalium, deren Gehalt vorher durch die Analyse festgestellt ist, werden in grossen eisernen Kesseln in Wasser aufgelöst, das durch directes Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt wird. Die geklärten Laugen lässt man unter Umrühren erkalten, wobei sich der Kaliumsalpeter als feines Krystallmehl abscheidet, das in hölzernen mit Blei ausgeschlagenen Trögen zum Abtropfen gebracht und so lange mit Wasser gewaschen wird, bis eine Probe mit Silberlösung geprüft nur noch $^1/_{100}$ p. C. Chlornatrium enthält. Nach Beendigung des Waschens wird die noch anhängende Lauge in Centrifugen ausgeschleudert und der Salpeter auf hölzernen Tafeln in geheizten Trockenstuben völlig getrocknet. Die Mutterlaugen, auf freiem Feuer eingedampft, scheiden den grössten Theil des Kochsalzes ab, welches ausgefischt wird, und geben beim Erkalten eine neue Quantität Salpetermehl. In einer anderen Fabrik stellt man zuerst eine Lösung von Chlorkalium dar, welche 1·200 bis 1·210 Vol.-Gew. zeigt, löst darin die äquivalente Menge Chilisalpeter auf und dampft auf freiem Feuer ein; das sich fortwährend ausscheidende Kochsalz wird ausgekrückt und nach dem Abtropfen so lange mit Wasser gewaschen, bis es nur noch $^1/_2$ p. C. Salpeter enthält, die Waschwasser gehen in die Pfanne zurück. Wenn die Lauge die Concentration von 1·500 Vol.-Gew. erreicht hat, lässt man kurze Zeit absetzen, wobei das niederfallende Kochsalz allen Schmutz mit sich zieht, und bringt die klare Lauge in die Krystallisationsgefässe. Durch gelegentliches Umrühren erreicht man, dass die Krystalle so fein wie Bittersalz ausfallen; die Mutterlauge wird abgezogen und die Krystalle vollständig abtropfen gelassen, alsdann giesst man so viel kaltes Wasser

---

[1]) Anthon, Dingl. pol. J. CXLIX, 39; Chem. Centralbl. 1858, 569; Wagn. Jahresber. 1858, 154. [2]) Kuhlmann, Bull. Soc. d'Encour. 1859, Septbr., 567; Wagn. Jahresber. 1859, 182. [3]) Waltl, Polyt. Centralbl. 1859, 129; Wagn. Jahresber. 1859, 182. [4]) Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXII, 385; Wagn. Jahresber. 1866, 223.

auf, dass die Salpeterkrystalle damit bedeckt sind; nach 7 bis 8 Stunden wird die Flüssigkeit wieder abgelassen und nach 12stündigem Abtropfen frisches Wasser aufgegeben. Man wiederholt dieses Auswaschen so oft, bis die gewünschte Reinheit erreicht ist, was meist schon nach dem zweiten Auswaschen der Fall ist.

Verfasser dieses sah im Jahre 1869 in einer schottischen Fabrik die beschriebenen Methoden in der Weise modificirt, dass die trockenen Salze, Kaliumchlorid und Natriumnitrat, in äquivalentem Verhältniss mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge Mutterlauge erhitzt wurden. Die Operation geschah in einer Anzahl nicht sehr grosser eiserner Cylinder, welche mit mechanischem Rührwerk versehen waren und durch einen Dampfmantel erwärmt wurden. Die sich reichlich entwickelnden Wasserdämpfe zogen durch ein seitlich angebrachtes Rohr nach dem Fabrikschornstein ab. Nach mehrstündigem Rühren, wobei das verdampfte Wasser stets durch Mutterlaugen ersetzt wird, ist die Umsetzung derart vollendet, dass die Flüssigkeit die ganze Menge Kaliumnitrat gelöst enthält und das feste Salz aus feinen Chlornatriumkrystallen besteht. Aus der klar abgesetzten Salpeterlauge scheidet sich durch gestörte Krystallisation Salpetermehl ab, welches durch Auswaschen von anhängendem Chlornatrium befreit wird; das Kochsalz wird ebenfalls so lange gewaschen, bis es fast frei von Salpeter ist. Die Mutterlaugen und Waschwasser werden bei der Behandlung neuer Quantitäten von Chlorkalium und Chilisalpeter zugesetzt und sollen dieselben bei vorsichtiger Arbeit sämmtlich aufgebraucht werden können.

Andere Methoden zur fabrikmässigen Umwandlung des Chilisalpeters in Kaliumnitrat sind jetzt wohl nirgends mehr im Gebrauch. Ein älteres Verfahren benutzte die Kalisalze der Schlempekohle der Rübenzuckerfabriken. Der wässerige Auszug der Schlempekohle besteht vorzugsweise aus Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat; beim Eindampfen auf 1·38 Vol.-Gew. (40° B.) scheidet sich in der Hitze das Kaliumsulfat und beim Erkalten der grösste Theil des Kaliumchlorids aus; die von diesen Salzen getrennte Lauge wurde mit Chilisalpeter versetzt und weiter eingedampft, wobei Natriumcarbonat mit mehr oder weniger Natriumchlorid vermischt ausfiel und ausgefischt ward; aus der klar abgezogenen Mutterlauge krystallisirte der Kaliumsalpeter beim Erkalten aus.

Eine andere von Landmann[1]) vorgeschlagene Methode war längere Zeit in England im Gebrauch und wurde auch von C. Nöllner[2]) zur Zeit des Krimkrieges in Billwerder bei Hamburg angewandt. Sie beruht auf der Umsetzung von kaustischem Kali und Chilisalpeter in

---

[1]) Landmann, Dingl. pol. J. CXVII, 78. [2]) C. Nöllner, Polyt. Notizbl. 1867, 370; Wagn. Jahresber. 1868, 288.

kaustisches Natron und Kaliumsalpeter, der letztere krystallisirt aus und die Mutterlauge wird durch Eindampfen auf kaustisches Natron verarbeitet. Nach einer Angabe von G. A. Scherf[1]) soll man in Amerika wegen des hohen Salzzolles und des hohen Preises der Salzsäure das folgende etwas umständliche Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Kaliumsalpeter und Barytweiss anwenden. Chilisalpeter wird durch Chlorbarium in Bariumnitrat und Chlornatrium umgesetzt, Stassfurter Chlorkalium durch Calciniren mit Schwefelsäure in Kaliumsulfat und Salzsäure verwandelt und endlich das erhaltene Kaliumsulfat mit dem Bariumnitrat in Kaliumsalpeter und Barytweiss übergeführt.

Noch ist ein Vorschlag von Delafield[2]) zu erwähnen zur gleichzeitigen Fabrikation von Bleiweiss und Kaliumnitrat; nach demselben soll eine kochende Lösung von Bleinitrat mit Kaliumcarbonat gefällt werden, wobei ein Bleicarbonat von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Bleiweisses niederfalle, während Kaliumsalpeter in Lösung bleibe, der durch Eindampfen gewonnen werden könne.

Bei der technischen Analyse des Kaliumnitrats bestimmt man gewöhnlich das Chlor volumetrisch mit Silbernitrat und chromsaurem Kalium als Indicator, die Schwefelsäure gewichtsanalytisch als Bariumsulfat, das Kalium als Kaliumplatinchlorid, die unlöslichen Beimischungen und das Wasser durch directes Wägen. Aus diesen Daten berechnet sich die Zusammensetzung. Eine specielle Probe ist noch auf Natriumnitrat zu machen, die am besten nach dem Vorschlag von Nöllner[3]) ausgeführt wird durch Anfeuchten einer nicht zu kleinen Menge der Salpeterprobe mit wenig Wasser, Eindampfen der Lauge, Wiederbefeuchten des Salzrückstands und Eindampfen der Lösung. Die ganze Menge des leicht löslichen Natriumsalpeters lässt sich auf diese Weise in einem sehr kleinen Quantum Flüssigkeit ansammeln, so dass man ihn leicht durch seine rhomboëdrische Krystallform und namentlich durch sein verschiedenes optisches Verhalten unter dem Mikroskop mit Polarisationsapparat erkennen kann. Will man auch die Salpetersäure bestimmen, so gelingt dies für technische Zwecke am besten auf die Weise, dass man die Salpeterprobe mit Zucker, Graphit[4]) oder Oxalsäure innig mischt und nach Zusatz der vier- bis sechsfachen Menge Kochsalz glüht. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das gebildete Carbonat mit Normalschwefelsäure gemessen, woraus sich dann das Nitrat leicht berechnen lässt. Man hat noch eine grosse Zahl anderer Methoden in Vorschlag gebracht, die in geübten Händen auch genaue Resultate

---

[1]) G. A. Scherf, Wagn. Jahresber. 1866, 227. [2]) Delafield, Chem. News 1866, XIV, 178; Bull. Soc. chim. 1866, 249; Wagn. Jahresber. 1866, 223. [3]) C. Nöllner, Polyt. Notizbl. 1867, 306; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 333; Wagn. Jahresber. 1867, 241. [4]) Abel und Bloxam, Chem. Soc. Qu. J. X, 107.

liefern, in der Praxis aber entweder zu umständlich sind oder bei nicht genügender Sorgfalt leicht Anlass zu grossen Irrthümern geben können.

Die Anwendung des Kaliumsalpeters in der Fabrikation des Schiesspulvers und der salpetersauren Salze in der Feuerwerkerei sind bekannt. In neuerer Zeit ist der Chilisalpeter nach dem schon 1858 von Knowles [1]) gemachten Vorschlag durch Hargreaves [2]), Heaton [3]) und Bessemer [4]) in die Stahlfabrikation zum Entkohlen des Gusseisens eingeführt worden und hat nach der Beurtheilung von Schinz [5]) und Gruner [6]) günstige Resultate ergeben. R. Wagner [7]) macht auf die Anwendbarkeit des Chilisalpeters in der Metallurgie des Kupfers und Nickels aufmerksam zur Wegnahme des Schwefels aus den Concentrationssteinen und des Arsens aus der Nickelspeise. —

Salpetersäure. In der Industrie wendet man ausschliesslich Chilisalpeter und englische Schwefelsäure zur Darstellung der Salpetersäure an, und es ist wohl noch keiner der zahlreichen Vorschläge, Salpetersäure auf andere Weise zu fabriciren, im Grossen ausgeführt worden. Das Verhältniss der Schwefelsäure zum Chilisalpeter ist nicht in allen Fabriken gleich, einige gebrauchen nur wenig mehr Schwefelsäure als dem Chilisalpeter äquivalent ist, während andere auf 1 Aeq. Chilisalpeter bis zu $1^3/_4$ Aeq. Schwefelsäure anwenden; in ersterem Falle ist das zurückbleibende Sulfat sehr dickflüssig und muss nach dem Erkalten in Stücken aus dem Apparat gezogen werden, während in dem zweiten Falle das gebildete Bisulfat den Schmelzpunkt des Rückstands so erniedrigt, dass er leicht in flüssigem Zustand durch Ablassen entfernt werden kann.

Die Concentration der Schwefelsäure richtet sich nach der Stärke der darzustellenden Salpetersäure, in den meisten Fällen nimmt man Schwefelsäure von 1·718 Vol.-Gew. (60° B.), wie sie durch Eindampfen in Bleipfannen erhalten wird; erfahrungsmässig schäumt alsdann die Mischung am wenigsten, so dass die Zersetzungsapparate ziemlich hoch angefüllt werden können. Die mittlere Concentration der so erhaltenen Salpetersäure variirt nach der Menge der gebrauchten Schwefelsäure und der angewendeten Temperatur, in der Regel schwankt sie zwischen 1·38 bis 1·41 Vol.-Gew. (40 bis 42° B.). Zur Darstellung der schwächeren Säure verdünnt man diese Säure mit Wasser, das man gewöhnlich schon vorher in die Condensationsgefässe bringt. Für stärkere Salpetersäure

---

[1]) Knowles, Rep. f. Pat. Inv. 1858, 239; Dingl. pol. J. CXLIX, 317; Wagn. Jahresber. 1858, 14. [2]) Hargreaves, Mech. Mag. 1868, 11, 30; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 480; Wagn. Jahresber. 1868, 84. [3]) Heaton, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 489; Wagn. Jahresber. 1868, 87. [4]) Bessemer, Pract. Mech. J. 1868, 143; Dingl. pol. J. CXC, 32; Wagn. Jahresber. 1868, 88; [5]) Schinz, Dingl. pol. J. CXCV, 126; Wagn. Jahresber. 1870, 70. [6]) L. Gruner, Compt. rend. LXX, 521; Wagn. Jahresber. 1870, 70. [7]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1870, 116, 151.

muss concentrirtere Schwefelsäure angewendet werden, und für Salpetersäure von 1·50 bis 1·53 Vol.-Gew. (48 bis 50° B.), die fast dem reinen Monohydrat entspricht, gebraucht man getrockneten Chilisalpeter und Schwefelsäure von 1·85 Vol.-Gew. (66° B.).

Als Zersetzungsapparate werden gewöhnlich liegende gusseiserne Cylinder angewendet, die so eingemauert sind, dass sie möglichst gleichförmig von den heissen Feuergasen umspült werden. In einigen Fabriken hat man die obere Hälfte des Cylinders durch Ausmauern mit Backsteinen oder einen Mantel von gebranntem Thon gegen das Anfressen des Eisens durch die Salpetersäure schützen wollen; diese Vorrichtung ist jedoch unnöthig, wenn das Eisen so heiss gehalten wird, dass sich keine Salpetersäure darauf verdichten kann, ja sie wirkt eher nachtheilig, weil die poröse Thonmasse schwächer erhitzt wird und desshalb leicht etwas Salpetersäure zurückhält, welche dann beim Erkalten des Cylinders das Eisen angreift. Die beiden Grundflächen des Cylinders sind dem Feuer nicht ausgesetzt und werden daher am besten durch Platten von Sandstein geschlossen, welche mit einer Mischung von Eisenfeile, Salmiak, Schwefel und Essig eingekittet werden. Dieser Kitt erhärtet rasch und widersteht der Wirkung der Säure und Wärme sehr gut. Die vordere Sandsteinplatte hat in der oberen Hälfte eine Oeffnung, die zum Einfüllen des Chilisalpeters dient und mit einem mit Thon zu dichtenden Steinstöpsel geschlossen werden kann. Der Steinstöpsel enthält noch eine kleine Oeffnung, durch welche, nachdem der ganze Apparat fertig zusammengestellt ist, die Schwefelsäure mittelst eines Bleirohres eingelassen wird. Am unteren Theil des Gusseisencylinders ist auf der vorderen Seite eine Nase angegossen, welche eine 8 cm weite Durchbohrung hat, durch die nach beendeter Umsetzung das flüssige Natriumsulfat ausfliesst; während der Operation ist die Oeffnung durch einen mit Thon gedichteten Stöpsel von Gusseisen geschlossen. Die hintere Sandsteinplatte trägt eine Durchbohrung zur Aufnahme eines Thonrohres, durch welches das Innere des Cylinders mit einer Serie von Krügen aus Steinzeug in Verbindung steht, die als Condensationsgefässe dienen; die nicht condensirten Gase werden noch in einen Cokethurm geleitet, wo sie einem herabfallenden Wasserregen begegnen, der die letzten Reste der Salpetersäure verdichtet und die vorhandene Untersalpetersäure bei Gegenwart von Luft in Salpetersäure umwandelt. Die zur Condensation angewendeten Steinzeugkrüge (*Bonbonnes*) haben gewöhnlich dieselbe Form wie die, welche bei der Salzsäure gebraucht werden, mit zwei weiten Oeffnungen zur Aufnahme der Verbindungsröhren und einer engeren zum Abziehen der Säure.

Devers und Plisson[1]) haben die Form dieser Condensations-

---

[1]) Phil. Schwarzenberg, Salpetersäure in Bolley's Technologie, II, 1. 2, 304, Braunschw. 1865.

gefässe dahin abgeändert, dass sie zwei Krüge derart auf einander setzen, dass der obere wie ein Trichter in die mittlere Oeffnung des unteren eingepasst ist, die sich verdichtende Säure fliesst in das untere Gefäss und von da durch einen eingekitteten Heber direct nach einem grossen Sammelgefäss. Am Ende des Condensationsapparates sind dann noch mehrere mit Bimsteinstücken gefüllte Krüge auf einander gestellt, in welchen durch einfliessendes Wasser die Untersalpetersäure verdichtet wird.

Wenn man ungefähr gleiche Aequivalente Schwefelsäure und Chilisalpeter anwendet, so wird, wie bereits bemerkt, das zurückbleibende Natriumsulfat so dickflüssig, dass es nicht ausfliessen kann; die vordere Grundfläche des Gusscylinders wird dann mit einer Gussplatte geschlossen, welche auf der inneren Seite durch eine Thonplatte geschützt sein muss; zur Dichtung der Gussplatte nimmt man mit Pferdemist angemachten plastischen Thon, da Eisenkitt zu fest wird. Auf den Boden des Cylinders legt man vor der Beschickung einige Prismen von Gusseisen mit scharfen Kanten, an welchen sich der erkaltete Kuchen von Natriumsulfat bricht und so leicht in Stücken herausgezogen werden kann.

Anstatt der Cylinder haben manche Fabriken gusseiserne Tröge, deren Seiten mit Sandsteinplatten oder Mauersteinen bekleidet und die oben ebenfalls mit einer Sandsteinplatte oder einem doppelten Gewölbe geschlossen sind; diese Form ist weniger zweckmässig, der Aufwand an Brennmaterial ist grösser und die Apparate selbst werden leichter von der Salpetersäure angefressen. Geeigneter noch ist ein grosser Kessel von Gusseisen, der oben eine weite Oeffnung hat, durch welche Chilisalpeter und Schwefelsäure eingebracht werden; diese Oeffnung ist während des Feuerns mit einem Gussdeckel geschlossen, und der Kessel so eingemauert, dass er ringsum auch über dem Deckel der Flamme ausgesetzt ist. Die Salpetersäure gelangt in die Condensationsgefässe durch einen angegossenen Hals, welcher im Innern mittelst eines Thonrohrs gegen die Wirkung der Säure geschützt ist. Das Sulfat wird durch ein am Boden angegossenes Rohr abgelassen. Das flüssige Sulfat wird am besten in eiserne Kästen, die auf kleinen Wagen stehen, abgezogen und sogleich weggefahren. Nach dem Erkalten wird das Salz in Stücke gebrochen und durch Glühen mit Kochsalz auf neutrales Natriumsulfat zur Sodafabrikation verarbeitet.

Die erhaltene Salpetersäure ist stets von Untersalpetersäure mehr oder weniger gelb gefärbt und enthält eine dem Chlorgehalt des angewendeten Chilisalpeters entsprechende Menge Salzsäure, ausserdem häufig noch kleine Mengen von Schwefelsäure, schwefelsaurem Natrium, Eisenoxyd und Spuren von Jod. Zur Darstellung einer chemisch reinen Salpetersäure destillirt man am besten das vierfache Hydrat der Salpetersäure von 1·42 Vol.-Gew. (43° B.) aus Glasgefässen und fängt die zuerst übergehende Flüssigkeit so lange für sich auf, als Silberlösung

darin noch eine Trübung hervorbringt; nachdem die Vorlage gewechselt ist, destillirt man bis auf einen geringen Rückstand ab. Für viele technische Anwendungen ist es wünschenswerth, eine chlorfreie Säure zu haben, während die anderen nur in sehr geringer Menge vorhandenen Verunreinigungen nicht schaden. Manche Fabriken waschen zu diesem Zweck den Chilisalpeter so lange mit reinem Wasser, oder besser einer gesättigten Lösung von chlorfreiem Chilisalpeter, bis alles Kochsalz entfernt ist; andere ziehen es vor, den Chlorgehalt aus der fertigen Salpetersäure zu entfernen, was sehr leicht geht, wenn man die Säure in Thongefässen, die im Wasserbad stehen, erwärmt und gleichzeitig mit einer Luftpumpe einen Luftstrom durchpresst; die entweichende chlorhaltige Untersalpetersäure wird in einen Cokethurm geleitet; die Salpetersäure lässt sich auf diese Weise wasserhell, frei von Chlor und Untersalpetersäure darstellen. —

R. Wagner [1]) hat vorgeschlagen, zur Darstellung der Salpetersäure das bei der Kryolith- und Bauxitindustrie als Nebenproduct erhaltene Thonerdehydrat zu benutzen, indem man es mit Chilisalpeter glüht, wobei Salpetersäure und Untersalpetersäure entweichen, letztere soll dann durch Behandeln mit Wasser und Luft ebenfalls zu Gute gemacht werden. Das zurückbleibende Thonerdenatron wird mit Kohlensäure zerlegt in kohlensaures Natrium und Thonerdehydrat, welches zur Zersetzung neuer Quantitäten Chilisalpeter angewendet werden kann. Anstatt des Thonerdehydrats glaubt Wagner (l. c.) auch fein zertheilte Kieselsäure anwenden zu können, wie sie bei der Zersetzung von Wasserglas oder Fluorsilicium resultirt. Diese schon im Jahre 1865 von Wagner vorgeschlagene Methode ist später noch zweimal in England patentirt worden, im Jahre 1867 von J. Poole, W. Stase und H. Baker [2]) und im Jahre 1870 von J. H. Johnson [3]). — Soweit dem Verfasser bekannt, ist diese Methode noch nicht in grossem Maassstabe zur Ausführung gebracht worden.

Tessié du Motay [4]) schlägt vor, über Manganate, Permanganate oder Chromate, welche auf 340 bis 560° erhitzt sind, ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff zu leiten und die sich hierbei bildenden salpetersauren Salze in Rothglühhitze durch Luft und Wasserdampf zu zersetzen, wobei Salpetersäure frei wird und Manganate oder Chromate regenerirt werden. Wie so viele andere Vorschläge dieses vielerfindenden Chemikers, ist auch der eben genannte von der Industrie bislang nicht verwerthet worden.

---

1) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1865, 249. 2) Deutsche Industrie-Zeitung 1867, 158; Wagn. Jahresber. 1867, 998. 3) J. H. Johnson, London (für H. M. Baker, Williamsburg U. St.) Darstell. von Säuren und alkalischen Salzen. Pat. Nro. 2866, datirt 31. Octbr. 1870. 4) Tessié du Motay, Deutsche Industr.-Ztg. 1871, 388; Wagn. Jahresber. 1871, 260.

R. Weber[1]) hat vor Kurzem eine Methode kennen gelehrt, das von H. St. Claire Deville entdeckte Anhydrid der Salpetersäure leicht und in grossen Mengen zu erhalten, indem er wasserfreie Phosphorsäure in kalt gehaltenes Salpetersäuremonohydrat einträgt und bei gelinder Wärme destillirt. Das Destillat besteht aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten; die obere Schicht wird abgegossen und unter 0^0 abgekühlt, wobei sich in reichlichem Maasse Krystalle von Salpetersäureanhydrid abscheiden. Nach Weber's Angabe, die von Berthelot[2]) bestätigt wurde, soll eine sehr gute Ausbeute erhalten werden.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Salpetersäure ist schwefelsaure Brucinlösung, welche damit eine intensiv rothe Färbung giebt; auf Zusatz von Zinnchlorür wird alsdann ein violetter Niederschlag ausgefällt.

Nach Angaben von C. D. Braun[3]), die von Böttger[4]) bestätigt wurden, soll schwefelsaures Anilin der Brucinreaction an Empfindlichkeit gleichstehen. Man stellt zunächst eine Lösung von Anilinsulfat dar durch Auflösen von 10 Tropfen Anilin in 50 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6), $^1/_2$ cbcm dieser Lösung wird auf einem Uhrglase mit 1 cbcm concentrirter Schwefelsäure gemischt und ein mit der zu prüfenden Flüssigkeit benetzter Glasstab am Rande durch diese Mischung geführt. Bei Gegenwart von Salpetersäure erscheinen incarnatrothe Streifen und allmählich färbt sich die ganze Flüssigkeit rosenroth, bei mehr Salpetersäure geht die Farbe in das tief Braunrothe und endlich tief Braungelbe über. Nach E. Reichardt[5]) giebt 1 Thl. Salpeter in 1000 Thln. Wasser gelöst mit Anilinlösung keine Reaction mehr, während 1 Thl. Salpeter in 100 000 Thln. Wasser mit Brucin noch eine deutliche Färbung erkennen lässt.

Zur Bestimmung der geringen Mengen von Salpetersäure in Brunnenwasser sind eine grosse Zahl von Methoden vorgeschlagen worden. In neuerer Zeit hat F. Tiemann[6]) sehr genaue vergleichende Versuche über die Bestimmung der Salpetersäure bei der Wasseranalyse angestellt. Er ordnet sämmtliche Methoden in vier Classen.

I. Methoden, welche auf der in alkalischer Lösung in Gegenwart eines Metalls bewirkten Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen. Fr. Schulze[7]) hat auf dieses Princip zuerst eine Methode gegründet und bewirkt die Reduction durch platinirtes Zink, Wolf[8]),

[1]) R. Weber, Pogg. Ann. CXLVII, 113; Ber. Chem. Ges. 1872, 804. [2]) Berthelot, Bull. Soc. chim. 1873; Ber. Chem. Ges. 1873, 1560. [3]) C. D. Braun, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1867, 71; Wagn. Jahresber. 1867, 197. [4]) R. Böttger, Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt 1866/67, 18; Wagn. Jahresber. 1868, 254. [5]) E. Reichardt, Arch. Pharm. [2] CXLV, 108; Jahresber. d. Chem. 1871, 893. [6]) Ferd. Tiemann, Ber. chem. Ges. 1873, 1034. [7]) Fr. Schulze, Chem. Centralbl. 1861, 657 u. 833. [8]) Wolf, Chem. Centralbl. 1862, 379.

Harcourt[1]) und Siewert[2]) wenden Zink und Eisenfeile, Bunsen[3]) eine Zinkeisenspirale, Chapmann[4]) Blattaluminium an. In allen Fällen wird das gebildete Ammoniak durch Abdestilliren isolirt und bei grösseren Mengen mit titrirter Schwefelsäure bestimmt, bei sehr kleinen Mengen colorimetrisch mittelst der Nessler'schen Probe gemessen. Nach Frühling's[5]) Angaben, die Tiemann bestätigt, geben die auf diesem Princip beruhenden Methoden bei Anwesenheit von organischen Substanzen unrichtige Resultate. Finkener[1]) hat gefunden, dass zwar alle Salpetersäure zersetzt, jedoch in keinem Falle der Stickstoff vollständig in Ammoniak übergeführt werde.

II. Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction zu Stickoxyd und Wiederüberführung desselben in Salpetersäure. Diese zuerst von Schlösing[6]) vorgeschlagene, später von Reichardt[7]) modificirte Methode beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd durch Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure, Oxydation des Stickoxyds mittelst Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure und Titriren derselben mit verdünnter Natronlauge. Schlösing fängt das Stickoxydgas über Quecksilber auf, während Reichardt die leichter zu beschaffende Natronlauge anwendet, welche nach seinen Versuchen nur verschwindend kleine Mengen von Stickoxyd absorbiren soll.

III. Methoden, welche die Salpetersäure durch Messen des daraus dargestellten Stickoxyds bestimmen. Walter Crum[8]) sowie Frankland und Armstrong[9]) zersetzen die Nitrate in sehr concentrirter Lösung durch einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure und reduciren die in Freiheit gesetzte Salpetersäure durch Schütteln mit Quecksilber zu Stickoxyd, welches nach Walter Crum in der Zersetzungsröhre, nach Frankland und Armstrong in einem gasometrischen Apparat gemessen wird.

Fr. Schulze[10]) wendet wie Schlösing zur Zersetzung der Nitrate Salzsäure und Eisenchlorür an und fängt das beim Erwärmen frei werdende Stickoxyd über feuchtem Quecksilber auf, das sodann dem Volum nach bestimmt wird. Diese Methode, welche nach den Angaben von Wulfert[11]) und Tiemann sehr genaue Resultate giebt, ist von Tiemann[12]) in der Weise modificirt worden, dass statt Quecksilber concentrirte Natronlauge als Sperrflüssigkeit angewendet wird.

---

[1]) Harcourt, Chem. Soc. J. XV, 385. [2]) Siewert, Ann. Chem. Pharm. CXXV, 293. [3]) Bunsen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 414. [4]) Chapmann, Sutton's Volum. Analysis, Sec. Ed. 280. [5]) Frühling, Landwirthsch. Versuchsst. VIII, 473. [5]) Rose, Analyt. Chem. 6. Aufl. II, 829. [6]) Schlösing, Ann. chim. phys. [3] XL, 479; Journ. f. prakt. Chem. LXII, 142. [7]) Reichardt, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 24. [8]) Walter Crum, Ann. Chem. Pharm. LXII, 233. [9]) Frankland, Chem. Soc. J. [2] V, 6, 77. [10]) Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 401. [11]) H. Wulfert, Dissert.-Schr. d. phil. Fac. Rostock. [12]) Tiemann, Ber. Chem. Ges. 1873, 1041.

IV. Methoden, welche aus der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure auf Indigolösung die Menge der vorhandenen Salpetersäure erschliessen. Marx[1]) mischt 50 cbcm des zu prüfenden Wassers mit dem doppelten Volum reiner Schwefelsäure und lässt so lange verdünnte Indigolösung zu der heissen Flüssigkeit zufliessen, bis dieselbe grün gefärbt erscheint. Der Wirkungswerth der Indigolösung wird unter sonst gleichen Bedingungen durch eine Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt. Trommsdorf[2]) wendet nur 25 cbcm Wasser und 50 cbcm Schwefelsäure an, bestimmt durch einen Vorversuch annähernd die nöthige Quantität Indigolösung, setzt bei dem zweiten Versuch dieselbe auf einmal zu und titrirt bis zur Grünfärbung. Goppelsröder[3]), van Bemmelen[4]), Finkener[5]), Fischer[6]) haben diese Methode noch in verschiedener Weise modificirt. Nach den Versuchen von Tiemann sind die von Trommsdorf angeführten Verhältnisse für die praktische Ausführung am geeignetsten; die Bestimmung der Salpetersäure mit Indigolösung giebt jedoch immer ungenaue Resultate, wenn das zu prüfende Wasser grössere Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen enthält, der nachtheilige Einfluss derselben lässt sich einigermaassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Behandlung des Wassers mit Chamäleonlösung beseitigen.

Die Salpetersäure wird in sehr vielen Industriezweigen angewandt. Die Fabrikation der Kohltheerfarben gebraucht Salpetersäure zur Darstellung von Nitrobenzol, Binitrobenzol und Nitrotoluol, aus welchem dann bekanntlich die verschiedenen Anilinfarben des Handels erhalten werden, zur Abscheidung des Phosphins (Chrysanilins) aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation, zur Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon; zum Nitriren des Naphtalins und des Phenylalkohols. Auch die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure geschieht in den meisten Fabriken mittelst Salpetersäure.

Grosse Mengen von Salpetersäure werden noch angewandt in der Fabrikation der Schwefelsäure, des Nitroglycerins, der Schiessbaumwolle und des Silbernitrats sowie in der Hutfabrikation zum Präpariren der Hasen- und Kaninchenhaare.

Auszeichnungen für Salpetersäure oder salpetersaure Salze allein sind auf der Wiener Weltausstellung nicht gegeben worden.

Vergl. aber auch die Auszeichnungen für Producte der Kaliindustrie, für Producte der Sodaindustrie und für chemische Präparate.

---

[1]) Marx, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, 412. [2]) Trommsdorf, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 171. [3]) Goppelsröder, ibid. 1870, 1. [4]) Van Bemmelen, ibid. 1872, 136. [5]) Rose, Analyt. Chem. II, 831. [6]) Fischer, Journ. f. prakt. Chem. 1873, 57.

Ueber die praktische Verwerthung des Stickoxydulgases.

Von Dr. **Oscar Liebreich,**
Professor der Medicin an der Universität Berlin.

Während die wissenschaftliche Chemie in rastloser Thätigkeit schnell auf einander folgend neue Substanzen erzeugt, und durch den Reiz dieser productiven Thätigkeit stets zahlreiche schaffende Jünger erwirbt, tritt die seltsame Erscheinung zu Tage, dass die Medicin nur in bedächtiger Weise die Substanzen prüft, deren jede auf den thierischen Organismus einen Einfluss, wenn auch nicht immer einen praktisch verwerthbaren, ausübt. Der Mangel guter Methoden, die überaus schwierige Beurtheilung des Nutzens, zumal in der Menschentherapie, die stets mit grossen individuellen Schwankungen zu kämpfen hat, geben uns eine Erklärung für diese Erscheinung ab. Und so ereignet es sich, dass Substanzen, welche dem Chemiker längst nach den verschiedensten Richtungen hin bekannt sind, plötzlich zu einer erhöhten Bedeutung gelangen, wenn ihr Nutzen von einer anderen wissenschaftlichen Disciplin erwiesen worden ist. Weniger in der Technik als gerade in der medicinischen Wissenschaft tritt dies Ereigniss ein. Einer jener Stoffe, welche durch die praktische Verwerthung ein erneutes Interesse gewonnen haben, ist das Stickstoffoxydul. Bisher nur in den Laboratorien ausgeführt, geschieht die Darstellung jetzt in grossem Betriebe, gleich der anderer in die Therapie eingeführter Stoffe.

Das Stickstoffoxydul entsteht bekanntlich in vielen Reactionen. Es resultirt beim Behandeln von gekörntem Zink mit Salpetersäure. Dieselbe Säure erzeugt mit einer salzsauren Auflösung von Zinnoxydul u. s. w. Stickstoffoxydul. Von allen diesen Reactionen benutzt man jedoch für die Darstellung im Grossen nur das Erhitzen von salpetersaurem Ammonium. Da es sich bei der medicinischen Verwerthung um völlige Reinheit des Gases handelt, so ist auf die Anwendung eines reinen Salzes besonderes Gewicht zu legen. Das durch Neutralisation von reiner

Salpetersäure mit reinem kohlensaurem Ammonium gewonnene Product soll chlor- und schwefelsäurefrei sein. Die bekannten Reactionen mit Silbernitrat und Chlorbarium zeigen die Reinheit des zu verwendenden Materials an. Die Entwickelung des Gases beginnt bei 170°. Die Hauptkunst bei der Darstellung besteht in der Regulirung der Feuerung, die bei beginnender Entwickelung gemässigt werden muss. Bei eingetretener Ueberhitzung bildet sich Stickstoff, Ammoniak und das für den Gebrauch zum Einathmen gefährlichste Nebenproduct, das Stickoxyd. Selbst das aus reinem Material und bei grösster Vorsicht dargestellte Gas bedarf einer Reinigung; am zweckmässigsten passirt das Gas einige Waschflaschen, die mit Eisensulfat, mit Kalilösung und endlich mit Kalkmilch beschickt sind. Das gebildete Stickoxydgas wird durch das Eisensulfat zerstört, die Säure durch das Kali zurückgehalten und die am wenigsten schädliche Beimengung Kohlensäure durch die vorgelegte Kalkmilch auch noch absorbirt.

Die zahnärztlichen Berichte geben in genauer Weise die Apparate an, welche jedoch für den Chemiker nichts Neues darbieten, da es dieselben sind, welche in den Laboratorien zur Darstellung und Reinigung bisher gedient haben. In den meisten Fällen haben sich die Zahnärzte das Gas selber bereitet; in Berlin beschäftigt sich der Apotheker Herr Worf, Markgrafengasse 16, damit, den Zahnärzten die Gasometer zu füllen.

Als neu und interessant ist die Compression des Gases behufs kaufmännischer Verwerthung zu erwähnen. Zuerst wurde dieses Verfahren in London nach Evans' Vorgang in Anwendung gebracht. Das zur Compression benutzte Gas wird auf die vorbeschriebene Weise dargestellt und gelangt in eisernen Flaschen (etwa 40 cm lang, 15 cm breit), welche mit einem starken Schraubenventil versehen sind, in den Handel. Die grössten Quantitäten werden in London von dem Mechaniker John Orchard jun. (10 High Street Kensington, opposite the Metropolitan Railway) fabricirt, und die Herren James Coxeter & son (23 Grafton Street East.), durch deren Vermittelung die Cylinder in den Handel gebracht werden, hatten die Güte, mir einige Zahlen mitzutheilen, welche ein Bild des enormen Consums geben.

1871	wurden	verkauft	146 211	Gallonen,
1872	„	„	214 478	„
1873	„	„	202 252	„

Die Abnahme im Jahre 1873 findet ihre Erklärung durch einen Todesfall während der Narcose (s. British Journ. of Dent. Science, Febr. 1873).

Die schnelle Verbreitung dieses Falles durch die Presse entmuthigte das Publicum; während im Januar 1873 23 000 Gallonen versandt wurden, sank der Verkauf im Monat Februar, in welchem das unglückliche Ereigniss stattfand, auf 10 900, doch ist er seit jener Zeit in erhöhtem Maasse wiederum gestiegen. In Deutschland

ist das comprimirte Gas durch die allbekannte Firma Ash & son Broad Street, London, eingeführt worden; eigene Fabriken sind bisher in Deutschland nicht entstanden.

Nachdem das Gas im Jahre 1776 von Priestley entdeckt worden war, wurde es bekanntlich im Jahre 1809 von Davy [1]) genauer untersucht und die wesentlichen Eigenschaften festgestellt, die Compression des Gases zu einer Flüssigkeit jedoch erst von Faraday ausgeführt. Schon Davy hatte beobachtet, dass das Gas, eingeathmet, beim Menschen einen eigenthümlichen Zustand erzeuge und nach ihm ist dieser Versuch des Oefteren bestätigend wiederholt worden. Eine eigenthümliche Excitation tritt ein. Die Sinne schwinden bei den ersten Athemzügen, während ein seltsames Trommeln in dem Gehörorgan sich kund giebt. Der Körper befindet sich in einem besonderen Wohlbehagen und die Erscheinungen der Heiterkeit treten dem Beobachter entgegen. Der Name Lachgas (*laughing gas*) wurde dem Gase wegen dieser Eigenschaften von Davy beigelegt, obgleich die Erregung in seltenen Fällen auch aus der heiteren in die entgegengesetzte traurige Stimmung umschlagen kann. Bei fortgesetzter Athmung erfolgt vollkommene Bewusstlosigkeit und schliesslich der Tod. Diese durch Davy bekannt gewordene Eigenschaft des Gases, Bewusstlosigkeit hervorzurufen, wurde erst später praktisch verwerthet. Zwei Jahre früher (1844) als das Chloroform von Simpson eingeführt wurde, wandte Horace Wells, ein praktischer Zahnarzt, das Stickstoffoxydul an sich selber an, während der Chemiker Dr. Colton die Narcose leitete. Eine grosse Verbreitung fand diese Methode jedoch erst im Jahre 1863. Die Narcose zur Zahnextraction wurde unter Colton's Leitung von Zahnärzten häufig ausgeführt und gelangte 1867 zur Kenntniss des bekannten Zahnarztes Evans in Paris. Von nun an beginnt die eigentliche wissenschaftliche Verwerthung der Methode. Am 31. März 1868 wurde das Gas von Evans im Dental Hospital zu London bei mehreren Patienten benutzt und durch die Schenkung von 100 Pfd. St. die Mittel gewährt, um die Vorzüge und Nachtheile dieser Betäubungsmethode zu prüfen. Der erste Bericht [2]) über die Resultate der Anwendung für zahnärztliche Zwecke fiel sehr günstig aus, namentlich über eine grosse Anzahl von Woodhouse Braine [3]) geleiteter Narcosen. Von nun an fand das Gas eine stetige Verbreitung auch auf dem Continent.

Für die Anwendung des Gases wurden zahlreiche Apparate construirt, um die Inhalationen zu erleichtern. Es finden sich einfache

---

[1]) Chemische und physiolog. Unters. über das oxydirte Stickgas und das Athmen in demselben, von Humphry Davy. Aus d. Engl. 1812 bis 1814. [2]) *First Report by the joint committee of the odontological Society of Great Britain and the committee of Management of the Dental Hospital of London to inquire into the value and advantage of the Protoxide of Nitrogen as an Anaesthetic in surgical operations. Transact. of the odontolog. Soc. of Great Brit. 1, Nro. 2.* [3]) Braine, l. c. Nro. 7.

Mundstücke, durch welche das Gas ohne Weiteres hindurchströmt, und complicirtere, welche das gleichzeitige Eintreten von Luft gestatten, ferner eigens construirte Gasometer, um die nöthige Quantität Gas aufzunehmen. Alle diese Apparate finden sich bei Ash & son in grosser Auswahl.

Was die Application des Gases betrifft, so ergiebt es sich mit Sicherheit, dass die Narcose nur in solchen Fällen benutzt werden kann, in welchen es sich um eine kurze Schmerzstillung handelt. Für Zahnoperationen ist deshalb das Gas ganz besonders geeignet. Schon weniger empfiehlt es sich, bei grösseren Operationen in der Mundhöhle dieses Anästheticum zu verwerthen. Bei geschickter Anwendung gelingt es, das Stadium der Excitation sehr zu vermindern oder über dasselbe vollkommen hinweg zu kommen. Ein sehr grosser Vortheil vor den übrigen Anästheticis liegt darin, dass Brechbewegungen bei dem ersten Einathmen fast niemals eintreten werden. Auch ist eine Einwirkung auf die Herzthätigkeit kaum zu beobachten und nach dem Zutretenlassen der Luft ist die Narcose bei dem Patienten schnell vorüber und das Allgemeinbefinden ein vollkommen normales. Man hat auch versucht, mit Gemischen von Stickstoffoxydul und anderen Narcoticis zu operiren; so sind von C. Sauer (s. Vierteljahrsch. für Zahnheilkunde IV. Heft, 1869) Versuche mit Chloroform und Stickstoffoxydul gemacht worden. Eine lehrreiche Abhandlung über die alleinige Anwendung des Stickstoffoxydulgases für Zahnärzte ist von Dr. Carl Grohnwald veröffentlicht worden [1].

Obgleich die praktische Verwerthung zweckmässig befunden ist, liegen für die wissenschaftliche Erklärung der Wirkung nur wenige und ungenügende Thatsachen vor. Es scheint, dass das Stickstoffoxydul seinen Sauerstoff nicht für die Verbrennung abgiebt, auch geht es eine chemische Verbindung mit den rothen Blutkörperchen nicht ein, da die Absorptionsverhältnisse für Blut und Wasser, wie Nawrocki nachgewiesen hat, fast dieselben sind. Es tritt bei der Einathmung Dyspnoë und Asphyxie gerade so wie bei der Inspiration anderer indifferenter Gase ein, das Gefühl der Dyspnoë wird aber durch die Eigenthümlichkeit des Rausches unterdrückt. So müssen wir uns begnügen, die Erklärung für die Wirkung des Gases darin zu finden, dass die Function der gangliösen Apparate des Gehirns durch dasselbe aufgehoben wird. Eine directe Einwirkung auf die nervösen Organe des Herzens ist bis jetzt nicht constatirt worden. So gering auch diese wissenschaftlichen Daten sind, so geben sie für die Anwendung gewichtige Fingerzeige an die Hand, welche mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmen; erstens darf das Gas nicht lange Zeit hinter einander eingeathmet werden, zweitens ist es zweckmässig, dem

---

[1]) Grohnwald, Das Stickstoffoxydulgas als Anästheticum. Berlin 1871.

selben mindestens $^1/_{10}$ Volum atmosphärische Luft beizumengen; je länger man die Narcose braucht, desto mehr Luft muss zugelassen werden; jedoch darf die Quantität nicht über $^1/_4$ Volum betragen. Ausserdem ist es von Wichtigkeit, besonders auf die Athmung der Patienten zu achten. Dass auch bei dieser Inhalationsmethode unglückliche Ausgänge stattfinden, ist nicht zu verwundern, da durch bisher nicht erklärte Zufälligkeiten die Anwendung fast jeden Anästheticums ihre Opfer gefordert hat. Die angegebenen statistischen Zahlen sprechen aber für die relative Unschädlichkeit.

Es lässt sich jedoch nicht verkennen, dass die Umständlichkeit des Einathmens auffordert, nach anderen neuen Substanzen zu suchen, welche für die zahnärztliche Anwendung zweckmässig sind; so hat der Verf. das Aethylidenchlorid, das nach den Angaben Hofmann's bei der Chloralbildung aus Alkohol als Nebenproduct sich reichlich bildet, als Inhalationsanästheticum für kurze und lange Operationen mit Nutzen angewendet; und es ist dasselbe durch eine lange Reihe von Erfahrungen von C. Sauer in Berlin auch bei Zahnoperationen als praktisch erprobt worden.

Die Verbindungen des Kohlenstickstoffs, des Cyans sind in dem Aufsatze: Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen erörtert.

Phosphor und Zündwaaren.

Von Dr. Anton von Schrötter,
k. k. Münzmeister in Wien.

Nur wenige Körper sind so sehr geeignet, unser Interesse nach jeder Richtung in gleich hervorragender Weise zu fesseln, wie der Phosphor. Namentlich sind es dessen Beziehungen zur organischen Welt, welche unausgesetzt unsere ganze Aufmerksamkeit demselben zulenken.

Es war daher dieser schon vor nahe 200 Jahren durch Brand entdeckte und von Kunkel näher beschriebene Körper stets Gegenstand vielfacher Untersuchungen und doch sind auch heute noch manche seiner Eigenschaften nicht genügend ermittelt.

Zuerst aus dem menschlichen Harn dargestellt, wurde der Phosphor 100 Jahre später von Gahn in den Knochen als wesentlicher Bestandtheil nachgewiesen. Aus diesem Vorkommen hätte man schon damals auf die allgemeine Verbreitung dieses Körpers in der Natur schliessen können; aber erst in neuerer Zeit ist der Nachweis gelungen, dass nicht nur fast alle auf der Erdoberfläche befindlichen Körper Phosphor enthalten, sondern dass er auch in den meisten Quellen, in allen Flüssen und vor allem im Meerwasser, ja sogar in der Atmosphäre (Barral), wenn auch nur in geringer Menge, vorkommt. In der That könnte auf einem Boden, der frei von Phosphorverbindungen wäre, keine Pflanze gedeihen. Der Phosphor gehört daher in dieser Beziehung in die Reihe der Stoffe, welche zum Aufbaue des Pflanzen- und Thierkörpers unentbehrlich sind, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel, Eisen, Calcium u. a. m.

Betrachten wir nun, soweit es der vorliegende Zweck erlaubt, die Eigenschaften des Phosphors etwas näher.

Der bis zum Jahre 1848 allein bekannte und ausschliesslich im Handel vorkommende Phosphor, den man auch jetzt noch den „gewöhnlichen“ nennt, ist ein gelblicher, durchscheinender, frisch bereitet

und vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, wasserheller, bei niedriger Temperatur spröder Körper, der schon bei 15° C. die Consistenz des Wachses annimmt. Ungeachtet dieser wachsartigen Beschaffenheit besitzt er dennoch eine vollkommen krystallinische Textur, was man leicht erkennt, wenn man denselben einige Zeit der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, die ihn schwach angreift, aussetzt, wo dann die Oberfläche bald moirirt erscheint. Die einzelnen Krystalle, die man aus Lösungsmitteln erhält, sind deutliche Oktaëder, ganz von dem Aussehen des gewöhnlichen Phosphors, so dass man denselben füglich den oktaëdrischen nennen sollte [1]).

In Berührung mit der feuchten Atmosphäre leuchtet der Phosphor im Dunkeln, in Folge einer sehr langsamen Oxydation unter Bildung von phosphoriger Säure, die zuletzt in Phosphorsäure übergeht; hierbei wird ein kleiner Theil des ungebundenen Sauerstoffes in die unter dem Namen Ozon bekannte Modification desselben übergeführt.

Die hierbei sich verbreitenden Phosphordämpfe wirken eingeathmet sehr giftig, indem sie jene Krankheit, die Phosphornekrose, erzeugen, welche mit der Auflockerung der Kieferknochen beginnt und mit der gänzlichen Zerstörung derselben endigt, und der schlecht genährte, oder scrofulöse Individuen besonders rasch erliegen. In den Magen gebracht, wirkt der Phosphor ebenfalls als starkes Gift.

Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Phosphor in jene Gruppe der Grundstoffe, in welche der Stickstoff, das Arsen, das Antimon, und vielleicht noch eines oder das andere der übrigen Elemente eingereiht werden muss.

Unter Wasser aufbewahrt, überzieht sich der gewöhnliche Phosphor bei Einwirkung des Tageslichtes mit einer weissen Kruste, die sich nach und nach ablöst. Man war über die Natur dieses Körpers längere Zeit im Zweifel. Nachdem aber E. Baudrimont [2]) gezeigt hat, dass diese Kruste sich nur bei Zutritt von Sauerstoff bildet, und alle Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors besitzt, so unterliegt es kaum mehr einem Zweifel, dass dieselbe nichts ist als gewöhnlicher Phosphor, der, begünstigt durch die Gegenwart des Wassers, von den, vom Sauerstoff angefressenen Phosphorstangen theilweise abbröckelt.

Endlich sei hier auch noch der schon lange bekannte, sogenannte schwarze Phosphor erwähnt, welcher nach Thénard beim raschen Abkühlen von vorher oft destillirtem Phosphor erhalten wird, eine Operation, welche jedoch, beiläufig bemerkt, dem Berichterstatter niemals gelungen ist. Nach Blondlot [3]) kann der Phosphor aber auch beim

---

[1]) Mitscherlich beobachtete den Phosphor in Dodekaëdern krystallisirt.
[2]) Baudrimont, Compt. rend. LXI, 857, 1866; Zeitschr. f. Chem. N. F. II, 31, 1866. [3]) Blondlot, Compt rend. LX, 830; Gmelin, Hdb. d. Ch. von Kraut, I, Abth. 2, 103.

langsamen Abkühlen schwarz werden, nur muss er vollkommen rein und wasserhell sein. Die schwarze Farbe soll durch einen dem gewöhnlichen Phosphor in sehr geringer Menge beigemengten schwarzen Körper bedingt werden, der beim Auflösen in Kohlensulfid zurückbleibt, und bei der Destillation zuerst mit übergeht, so dass die letzten Tropfen farblos sind. Der schwarze Phosphor ist etwas weicher als der gewöhnliche, unterscheidet sich aber sonst nur wenig von diesem. Die Natur des schwarzen, dem gewöhnlichen Phosphor beigemengten Körpers, dessen Bildung durch die Einwirkung von Quecksilber begünstigt werden soll, ohne dass dieses in demselben sich findet, ist zur Zeit noch unbekannt, daher es sich nicht entscheiden lässt, ob man es, wie Blondlot meint, mit einer eigenthümlichen Modification oder nur mit einer Verunreinigung des Phosphors zu thun hat.

Seit dem Jahre 1848 kommt im Handel unter dem Namen rother, oder besser, amorpher Phosphor [1]) eine allotrope Modification des oktaëdrischen Phosphors vor, die sich in ihren wesentlichen Eigenschaften so sehr von diesem unterscheidet, wie dies selbst bei den allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs, dem Russ, Graphit und Diamant, kaum in höherem Grade der Fall ist [2]).

In compacten Stücken erscheint der amorphe Phosphor als ein undurchsichtiger, röthlich brauner, an den Bruchflächen fast eisenschwarzer Körper von unvollkommenem Metallglanz, gewissen Eisenglasköpfen sehr ähnlich. Er ist spröde, leicht zerbrechbar, besitzt vollkommen muscheligen Bruch mit scharfen Rändern. Die Dichte desselben beträgt 2·106, die Härte liegt zwischen der des Kalkspathes

---

[1]) Da er niemals rein roth ist und überhaupt nach Umständen eine verschiedene Farbe zeigt.

[2]) In dem durch die Generaldirection der Wiener Weltausstellung herausgegebenen officiellen Berichte über die III. Gruppe, Section 5, findet sich Seite 3 eine Stelle, in welcher es heisst: . . . „kurz nachdem in Schrötter's Laboratorium die nicht giftige und schwer entzündliche, rothe Modification des Phosphors entdeckt worden war“ u. s. w. Diese Stelle muss, wenn sie der Wahrheit entsprechen soll, lauten: . . . . „kurz nachdem von Schrötter die nicht giftige Modification des Phosphors entdeckt worden war“ u. s. w. Ich sehe mich daher nach 27 Jahren wieder einmal veranlasst zu erklären, dass Niemand, der zu jener Zeit in meinem Laboratorium gearbeitet hat, einen Anspruch auch nur auf eine nennenswerthe Betheiligung an dieser Entdeckung hat. Die erste hierauf bezügliche Thatsache habe ich bereits im Jahre 1845 beobachtet, worüber sich Mittheilungen in den Sitzungsberichten der kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. I, S. 25, und in den Denkschriften Bd. 1, S. 1, und Bd. 2, S. 127; ferner in Bd. 1 der Sitzungsberichte S. 48, Bd. 4, S. 59 und S. 156 finden. Das anderweitige Material über diesen Gegenstand ist mit historischer Treue in dem Berichte zusammengestellt, welchen A. W. Hofmann über Classe II, Sect. A. in den *Reports by the Juries* etc. der internationalen Ausstellung in London im Jahre 1862 erstattet hat. (Siehe den Art. „Phosphorus“ auf S. 93.) (A. v. S.)

und der des Flussspathes. Die Farbe des Pulvers, also auch des Striches, ist röthlich braun und gleicht vollkommen der des geglühten Eisenoxydes, des sogenannten Colcothars.

Der amorphe Phosphor ist geschmack- und geruchlos, in allen Flüssigkeiten, die den gewöhnlichen Phosphor lösen, gänzlich unlöslich, daher auch nicht giftig. In bedeutender Menge in den Magen gebracht, wird derselbe unverändert abgeschieden, er widersteht also dem mächtigen Oxydationsprocesse im Thierkörper.

Durch Reibung ist er schlechterdings nicht entzündbar, daher beim Transport ganz ungefährlich. Da aber die Stücke meistens etwas gewöhnlichen Phosphor in kleinen Partien eingeschlossen enthalten, so müssen sie unter Wasser versendet werden, indem sie sich beim Zerbrechen oder Abreiben zuweilen entzünden; jedoch auch dann brennen sie nur langsam. In Pulverform geschieht der Transport ohne alle Gefahr in Blechbüchsen.

Der im Handel in Pulverform vorkommende amorphe Phosphor enthält ebenfalls geringe Mengen (nach Fresenius etwa 0·6 p. C. und weniger) gewöhnlichen Phosphors beigemengt, er oxydirt sich daher langsam an der Luft und reagirt dann sauer. Es ist aber auch behauptet worden, es sei überhaupt eine Eigenschaft des amorphen Phosphors, sich langsam an der Luft zu oxydiren, selbst wenn er keinen gewöhnlichen Phosphor beigemengt enthält. Dies ist jedoch ohne Zweifel irrig, indem der Berichterstatter reinen, amorphen Phosphor durch Jahre auf Papier vertheilt, an freier Luft liegen hatte, ohne dass eine Spur von saurer Reaction daran zu beobachten gewesen wäre. Es wäre jedoch immerhin möglich, dass es bisher noch nicht ermittelte Einflüsse giebt, unter welchen amorpher Phosphor, auch wenn er keinen gewöhnlichen beigemengt enthält, an der Luft sauer wird; keineswegs gehört aber dieses Verhalten, obgleich es so häufig eintritt, zu den normalen Eigenschaften dieser Modification des Phosphors.

Ausser gewöhnlichem Phosphor und phosphoriger Säure enthält der amorphe Phosphor des Handels auch noch mit Einschluss des Wassers ungefähr 4·622 p. C. andere Verunreinigungen, unter welchen sich stets auch Graphit befindet, der von den eisernen Gefässen stammt, in welchen die Bereitung geschieht.

Zur Entzündung bedarf der amorphe Phosphor einer Temperatur von mindestens 240°; Salpetersäure löst ihn seiner grossen Vertheilung wegen weit leichter als den gewöhnlichen, weil letzterer, als geschmolzene Masse, der Säure nur wenige Angriffspunkte bietet. Chlor, das sich mit dem gewöhnlichen Phosphor unter Feuererscheinung verbindet, wirkt auf den amorphen Phosphor nicht ein. Erst beim Erwärmen findet eine Action statt, wo er dann, jedoch nur bei einem raschen Chlorstrom, mit gelber, leuchtender Flamme darin brennt.

Ausgestellt war amorpher Phosphor nur in der additionellen Abtheilung als Illustration der in Oesterreich gemachten Erfindungen.

Die Producte der Einwirkung verschiedener Körper auf die beiden Modificationen des Phosphors sind genau dieselben, was nicht bei allen Grundstoffen, an welchen solche beobachtet worden, wie z. B. beim Kohlenstoff, der Fall ist, wie aus den schönen Untersuchungen von Brodie, Berthelot und Stingl hervorgeht.

Der Uebergang des gewöhnlichen Phosphors in den amorphen tritt ein, wenn jener der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt oder längere Zeit bei einer Temperatur von 240 bis 250° erhalten wird. Auch schon bei 215° erfolgt die Umwandlung, aber langsam. Bei 260° beginnt derselbe wieder in den gewöhnlichen Phosphor überzugehen, dessen Siedepunkt unter mittlerem Luftdruck bei 290° liegt. Bei diesem Körper lässt sich daher der Uebergang der einen Modification in die andere so leicht zeigen, wie bei keinem anderen; man bedarf hierzu nur einer mit Quecksilber abgesperrten Glasröhre, in deren horizontal gehaltenen Theil mehrere Kugeln geblasen sind. Der in die erste Kugel am Ende der Röhre gebrachte gewöhnliche Phosphor entzündet sich beim Erwärmen und verzehrt so allen in der Röhre enthaltenen Sauerstoff. Der übrig gebliebene Theil des Phosphors wird in die zweite Kugel getrieben, dort durch vorsichtiges Erwärmen umgewandelt und kann nun in die dritte Kugel wieder als gewöhnlicher Phosphor überdestillirt werden.

Im Jahre 1865 beschrieb W. Hittorf[1]) in einer sehr schätzbaren, unsere Kenntniss des Phosphors wesentlich erweiternden Abhandlung, einen Körper, den er erhielt, indem er amorphen Phosphor mit Blei in einer evacuirten Glasröhre der Glühhitze aussetzte, wobei sich an der Oberfläche des Bleies nach dem Erkalten metallglänzende, schwarze Krystallblättchen fanden, die nach Hittorf aus Phosphor in einer neuen allotropen Modification bestehen, welche er als die „metallische krystallisirte“ bezeichnet. Näher auf die interessanten Beobachtungen Hittorf's einzugehen, ist hier nicht der Ort, besonders erwähnt muss jedoch die von demselben beobachtete Thatsache werden, dass der gewöhnliche Phosphor bei Temperaturen über 300° C., also unter bedeutend hohem Drucke in geschlossenen Gefässen, schon in wenigen Minuten in den amorphen Zustand übergeht. Da bei diesem Uebergang noch überdies eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur eintritt, so wird bei dieser Operation ein sehr starker Druck auf die Wände des Gefässes stattfinden. Hittorf ist jedoch der Ansicht, dass den Fabrikanten, welche sich mit der Darstellung von amorphem Phosphor befassen, die so erzielte bedeutende Abkürzung des Verfahrens willkommen sein dürfte. Es ist indess die Frage, ob nicht bei solcher Behandlung

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. CXXVI, 193.

grösserer Massen Schwierigkeiten, ja selbst Gefahren eintreten, welche die Ersparniss an Zeit weit aufwiegen, während bei dem jetzt üblichen Verfahren, wo die Umwandlung in offenen, eisernen Gefässen geschieht, in welche die Luft nur geringen Zutritt hat, der Process wohl länger dauert, aber ohne allen Anstand von statten geht (s. d. Bereitung d. am. Phosphors w. u.).

Gewinnung des Phosphors. Die Hauptmasse des Phosphors wird wohl noch immer auf dem schon von Nicolas und Pelletier angegebenen Wege gewonnen, indem aus der Knochenerde, deren Zusammensetzung der Formel $Ca_3(PO_4)_2$ entspricht, durch Behandlung mit Schwefelsäure das primäre Phosphat $CaH_4(PO_4)_2$ dargestellt, dieses durch Erhitzen in Calciummetaphosphat $[Ca(PO_3)_2]$ umgewandelt und dann mit Kohle gemengt bei starker Rothglühhitze destillirt wird [1]). Jedenfalls ist hierbei die Anwendung thönerner Röhren zweckmässiger, als die der bisher üblichen Retorten, und es muss auch dafür gesorgt werden, die Gase ganz frei entweichen zu lassen, so dass sie keinen Druck zu überwinden haben. Dass dies überhaupt in allen Fällen, wo es sich darum handelt, Dämpfe aufzufangen und zu condensiren, die aus glühenden thönernen Apparaten entweichen, von grösster Wichtigkeit ist, erhellt z. B. daraus, dass man keine Spur von Kohlensulfid gewinnt, wenn bei Anwendung von Apparaten aus Thon der Dampf desselben einen auch nur ganz geringen Druck zu überwinden hat.

Die Reinigung des rohen Phosphors von mechanisch beigemengten Körpern wie Kohle, amorphem Phosphor u. dergl. geschieht am besten, indem man ihn mittelst einer warm gehaltenen Real'schen Presse bei geringer Druckhöhe durch Leder presst.

Der Rückstand der Phosphorbereitung (regenerirtes tertiäres Calciumphosphat) ist ein vorzügliches Klärungsmittel, namentlich für Glycerin, und ist als solches sehr gesucht.

Die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in den amorphen geschieht in eisernen Kesseln, die während der Erhitzung bis zu 240° C. offen bleiben, jedoch so, dass die Luft nur durch ein enges nicht zu kurzes Rohr sparsamen Zutritt hat. Hierdurch wird die Gefahr jeder Explosion vermieden und es verbrennt doch nur sehr wenig Phosphor, da der Luftwechsel im Kessel sehr langsam vor sich geht, der Phosphor aber so rasch allen Sauerstoff consumirt, dass die Luft im Kessel bald keine Spur mehr davon enthält. Der so bereitete, immer noch mit etwas gewöhnlichem gemengte amorphe Phosphor wird unter Wasser zerrieben, durch Kochen mit Natronlauge vom gewöhnlichen Phosphor befreit, gewaschen und getrocknet.

Zur Gewinnung des Phosphors dient, wie schon oben erwähnt,

---

[1]) Mehr hierüber findet man im Artikel „Phosphorus", von A. W. Hofmann, in dem bereits citirten Berichte der Jury über die Londoner Ausstellung im Jahre 1862.

immer noch hauptsächlich die Knochenerde, es wird jedoch angegeben, dass in neuester Zeit in England auch die natürlichen Phosphorite hierzu benutzt werden, wozu es bei dem stets steigenden Bedarf an Phosphor und den übrigen Verwendungen der Knochen wohl auch kommen muss. Schon jetzt ist man genöthigt, dieses kostbare, so vielfach nützliche Material, das ganz eigentlich dazu bestimmt ist, den Kreislauf der Materie ungestört zu erhalten, von sehr entfernten Gegenden herbeizuschaffen, was den Preis desselben bedeutend erhöht.

Es ist daher sehr zu bedauern, dass ein grosser Theil der Knochen, theils aus Indolenz, theils aus Unkenntniss, ein anderer eines eingewurzelten religiösen Vorurtheiles wegen, diesem grossen Zwecke nicht erhalten bleibt. An passenden Anregungen und Vorschlägen, diesen Uebelständen abzuhelfen, fehlt es nicht, und bezüglich des letzteren Punktes waren auch auf der Ausstellung solche zu finden. So hat Cav. Lodovico Brunetti, Professor der pathologischen Anatomie in Padua, einen Apparat zur Verbrennung von Leichen nebst dem Verbrennungsrückstande einer Leiche, die 45 Kg wog (sub Nr. 4149), zur Ansicht gebracht. Das Gewicht des fast ganz weissen Rückstandes betrug 1077 g, die Verbrennung dauerte $3^1/_2$ Stunden und die Kosten beliefen sich nur auf 1·2 Gulden österr. W. [1]).

Die Menge der bei der Verbrennung der Knochen zurückbleibenden Knochenerde ist je nach der Verschiedeenheit der Körpertheile, denen die Knochen angehören und nach dem Alter wechselnd, beträgt aber im Mittel 59 p. C. Sie enthält der Hauptmasse nach an:

Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$	85·7
Magnesiumphosphat	1·7
Calciumcarbonat	9·1
Fluorcalcium	3·0
	99·5

Da man aber aus 100 Kg Knochen nur höchstens 8 Kg Phosphor erhält, also mehr als $^2/_3$ des gesammten, in den Knochen enthaltenen Phosphors in den Rückständen bleibt, so ist ersichtlich, dass für die Erzeugung des erforderlichen Quantums von Phosphor eine sehr beträchtliche Menge von Knochen erforderlich ist, wie folgende Zahlen zeigen. R. Wagner giebt nämlich in seinem schätzbaren Jahresberichte (XI, 267) an, dass im Jahre 1864 auf 1865

[1]) Siehe Brunetti's Buch „Cremazione dei Cadaveri" mit zwei Tafeln; ferner Dr. J. P. Trusen: „Die Leichenverbrennung als die geeignetste Art der Todtenbestattung", Breslau 1855, endlich einen vorzüglichen Artikel von Sir Henry Thompson in der „Contemporary Review" (Januarheft 1874), in welchem der Gegenstand vom sanitären und wirthschaftlichen Standpunkte beleuchtet wird. (S. „N. fr. Presse" Fllt. 1874, Nro. 40.) Den Bemühungen des vor Kurzem ins Leben getretenen Leichenverbrennungsvereins in Hamburg ist daher der beste Erfolg zu wünschen.

in Frankreich und Italien ..	100 000	Kg
im Zollverein und Oesterreich	90 000	„
in England	75 000	„
also zusammen . . .	265 000	Kg

Phosphor erzeugt wurden, wozu somit 3 312 500 Kg Knochen erforderlich waren. Diese Zahlen sind aber gegenwärtig viel zu niedrig, wie sich aus den weiter unten über die Production Frankreichs an Zündwaaren angegebenen Daten herausstellt.

Aus allem diesem geht hervor, dass bei der üblichen Phosphorgewinnung ein werthvolles Material verschwenderisch benutzt wird. Die Bemühungen der Chemiker, dasselbe besser auszunutzen, dauern daher fort. Einerseits hat man die Fabrikation der Knochenkohle (Beinschwarz, Spodium), die für die Zuckergewinnung und noch so viele andere Industriezweige von so grosser Wichtigkeit ist, wesentlich verbessert, indem man die vorher entfetteten Knochen nicht mehr in eisernen Töpfen, sondern in horizontal liegenden Röhren, ganz wie die Kohle bei der Gaserzeugung, erhitzt [1]) und dabei die Nebenproducte, wie das kohlensaure Ammoniak, dessen Verbrauch mit jedem Tage steigt, nebst dem Thiertheer und dem Leuchtgas, das von sehr guter Qualität ist, gewinnt. Der Thiertheer ist zwar wohl auch jetzt noch den Fabrikanten lästig, da es an einer genügenden Verwendung desselben fehlt und man daher genöthigt ist, ihn selbst wieder zu verbrennen, was immer noch nicht ganz leicht von Statten geht. Die Zeit ist aber gewiss nicht mehr fern, wo auch dieses so lange werthlose, an basischen Stickstoffverbindungen so reiche Product eine ausgiebige Verwerthung finden wird.

Wo die Verhältnisse es erlauben, wird die bereits zum Klären etc. benutzte Knochenkohle eingeäschert und die Knochenasche weiter verwendet, oder man behandelt die frischen Knochen mit Salzsäure, um die Phosphate auszuziehen und den zurückbleibenden Knorpel zur Leimbereitung zu benutzen. H. Fleck gründete hierauf ein sehr rationelles Verfahren [2]) das bereits A. W. Hofmann in seinem Berichte besprochen hat, das aber, wie es scheint, noch nicht allgemein eingeführt worden ist, obwohl die Einwendungen, welche wegen Mangels geeigneter Gefässe zum Abdampfen der Laugen dagegen erhoben wurden, nicht unüberwindlich sein dürften.

Das gleiche Schicksal theilt auch der sinnreiche Vorschlag von Motrand, nämlich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein inniges

[1]) Siehe hierüber in Wagn. Jahresber. 1867, 199, oder auch in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 513, G. Lunge, Beschreibung des in England eingeführten Verfahrens der Knochendestillation. [2]) Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation von Hugo Fleck, Leipzig 1855; mit einem Vorworte von Stein, s. Wagn. Jahresber. 1855, 66.

Gemenge von gleichen Theilen Knochenasche und Holzkohle, Phosphor zu gewinnen, dessen ebenfalls schon A. W. Hofmann (l. c.) erwähnt. Statt der Knochenasche könnte jedenfalls ein in der Natur vorkommendes Phosphat oder auch ein solches dienen, das aus der bei der Behandlung der Knochen mittelst Salzsäure erhaltenen Lösung durch Kalk gefällt wird. Das hierbei gebildete Chlorcalcium liesse sich anstandslos wieder zur Bereitung von Salzsäure verwenden, so dass man zuletzt Gyps mit geringem Gehalt an Phosphaten bekäme, der ganz gut als Düngmaterial zu verwerthen wäre.

In neuerer Zeit soll auch das von Wöhler schon vor Jahren in Vorschlag gebrachte Verfahren, den phosphorsauren Kalk mit Kieselsäure und Kohle zu zerlegen, im Grossen in der Fabrik von Coignet in Lyon in Anwendung gekommen sein, nachdem dasselbe von Aubertin und Boblique t aufs Neue entdeckt worden war [1]). Man kann nicht umhin, sich hierbei zu erinnern, dass Brand den Phosphor zuerst darstellte, indem er zur Trockenheit abgedampften Harn mit Sand destillirte!

C. Brisson hat das Verfahren von Wöhler dahin abgeändert, dass er dem obigen Gemenge Soda zusetzt und die Masse in einem Schachtofen schmilzt. Die Operation muss so geleitet werden, dass der in Freiheit gesetzte Phosphor nicht mit Luft in Berührung kommt, was zu erreichen eben nicht ganz leicht sein dürfte [2]).

In England soll der „Sombrerit", der sich auf den Antillen, namentlich auf der Insel Sombrero, in grosser Menge findet, zur Gewinnung des Phosphors verwendet werden. Derselbe besteht aus 49·6 Phosphorsäure, 42·7 Kalk, 6·5 Thonerde und 1·1 Wasser [3]).

Auch wird daselbst ein Mineral verarbeitet, welches aus Westindien stammt und unter dem Namen „Rondondophosphat" eingeführt wird. Die Hauptbestandtheile des Minerals sind Thonerde und Phosphorsäure nebst etwas Eisen. Spence schliesst dasselbe durch Kochen mit Schwefelsäure auf, nachdem es vorher geglüht und fein gepocht wurde. Durch Einleiten von Ammoniak aus Gaswassern wird ein Ammoniakalaun gebildet, den man durch Krystallisation von der Mutterlauge leicht trennt, die dann hauptsächlich phosphorsaures Ammoniak enthält, das zur Bereitung von künstlichem Dünger dient.

Gerland extrahirt die entfetteten Knochen mit schwefliger Säure und erwärmt die Lösung, wobei die Phosphate unter Abscheidung der Säure, die wieder verwendet werden kann, gefällt werden [4]). Dieses

[1]) Monit. scientif. 1869, 173. [2]) Wagn. Jahresber. 1869, 223. [3]) Wagn. Jahresber. 1862, 247. Man hat es auch versucht, dem Kalkphosphat ein Eisenphosphat zur Gewinnung des Phosphors zu substituiren; über den Erfolg ist jedoch nichts Näheres bekannt geworden. Es ist auch nicht wahrscheinlich, dass auf diesem Wege ein günstiges Resultat erreicht werden kann (s. Minary u. Soudry in Wagn. Jahresber. für 1865, 775). [4]) Bull. Soc. Chim. II, 1864.

Verfahren wird, wie es scheint, in Frankreich ausgeführt, da mehrere Fabrikanten darauf Patente genommen haben [1]).

Der Gesammtbedarf an Phosphor wird gegenwärtig, so weit der Berichterstatter hierüber unterrichtet ist, nur von zwei Fabriken geliefert, nämlich von der Firma Albright und Wilson in Oldbury bei Birmingham und von Coignet & Sohn in Lyon. O. Pauli, der früher die Fabriken des Herrn Schattenmann in Buxweiler bei Strassburg leitete, hat zuerst dort und später in seiner eigenen Fabrik in Karlsruhe Phosphor von vorzüglicher Qualität erzeugt, wo er auch das sinnreiche Seubert'sche Verfahren, den Phosphor in Stangen zu ziehen, anwandte. Nach neueren Mittheilungen ist jetzt diese Fabrikation dort aufgegeben worden und auch sonst soll gegenwärtig in Deutschland kein Phosphor erzeugt werden, was offenbar nur in den Preisverhältnissen der Rohmaterialien seinen Grund haben kann.

In Oesterreich wird gegenwärtig ebenfalls kein Phosphor mehr gewonnen. Ploy hatte früher in Obernberg in Oberösterreich, seit 1849 in Manning ebendaselbst, eine Phosphorfabrik eingerichtet, die Erzeugung aber, die sich auf 250 Ctr. pro Jahr belief, im Jahre 1865 eingestellt. Eine zweite Fabrik wurde zu Wranowitz im Pilsener Kreise in Böhmen im Jahre 1853 von Baron Riese-Stallburg errichtet, in welcher jährlich etwa 180 Ctr. Phosphor producirt wurden. Aber auch dieses Etablissement ist im Jahre 1865 ausser Betrieb gesetzt worden.

Leider hat auch die Firma Joh. Dav. Stark, welche im Jahre 1847 die Phosphorfabrikation im grossen Maassstabe auf dem Werke zu Kasnau in Böhmen einführte, dieselbe im Jahre 1868 eingestellt. Als Grund wird in der bei Gelegenheit der Ausstellung vertheilten Schrift „Die Firma J. D. Stark und ihre Berg-Mineral-Werke etc.", zusammengestellt von A. Prochaska, Director der Werke in Kasnau, der hohe Preis der Knochen angegeben, der durch den grossen Aufschwung der Zuckerfabrikation in Oesterreich, namentlich in Böhmen, und durch deren Verbrauch für die Landwirthschaft theils als Knochenmehl, theils zur Erzeugung von künstlichem Dünger, bedingt wurde. Eine weitere Ursache, dass die Fabrik nicht leicht mit England im Preise des Phosphors concurriren konnte, möchte vielleicht auch darin gelegen haben, dass sie aus 25 bis 26 Ctr. Knochen nur 1 Ctr. Phosphor, d. i. 4 p.C., ausbrachte, während man, wie angegeben wird, in England 8 p.C. davon gewinnt. Der Grund dieses Verlustes lag vielleicht nur in dem Umstande, dass die Gase beim Austritt aus der Retorte einen wenn auch nur geringen Druck zu überwinden hatten, der aber genügte, das Entweichen des Phosphordampfes durch die jedenfalls poröse Retortenwand zu erleichtern (s. o.). Bei den riesigen Mitteln, welche der berühmten Firma J. D. Stark zu Gebote stehen, ist es sehr zu be-

[1]) Zeitschr. f. Ch. 1870; Journ. f. prakt. Ch. IV, 67, 1870.

dauern, dass dieselbe diesen Industriezweig aufgegeben hat, zumal das Maximum der Erzeugung bereits 817½ Ctr. (im Jahre 1863) und sonst im Durchschnitt 400 Ctr. betrug. Bei der besseren Ausnützung der Knochen, wie sie gegenwärtig möglich ist, und bei zeitgemässer Verbesserung in der Darstellung müsste eine Fabrik, die über wohlfeile Rohmaterialien (Schwefelsäure, feuerfesten Thon und Kohlen) verfügt, jedenfalls Phosphor mit Vortheil produciren können.

Die Verwendungen des Phosphors sind so überaus mannichfach, dass es kaum möglieh ist, dieselben hier alle aufzuzählen. Als solcher wird er in der bei Weitem grössten Menge zur Anfertigung von Zündwaaren gebraucht. Es ist aber schwer, von dem Umfange dieser Verwerthung eine richtige Vorstellung zu gewinnen. Legt man die französischen von der Compagnie générale des allumettes chimiques der Jury gemachten Angaben, nach welchen in Frankreich 360 Tonnen Phosphor verbraucht werden, zu Grunde, und nimmt man an, dass im übrigen Europa nur die doppelte Menge zu demselben Zwecke verarbeitet wird, so ergiebt sich, dass für die Erzeugung der Zündhölzchen das bedeutende Quantum von 1080 Tonnen, d. i. 1 080 000 Kg Phosphor, nothwendig ist. Diese Rechnung kann aber nur als eine annähernde betrachtet werden. Auch gelingt es nicht, dieselbe dureh die Menge der jährlich erzeugten Zündhölzchen oder der für dieselben nöthigen Zündmasse zu controliren, da man weder über den ersten, noch viel weniger über den zweiten dieser Factoren unterrichtet ist. Hinsichtlich des letzteren zumal, nämlich der Menge der erforderlichen Zündmasse schwanken die Angaben zwischen weiten Grenzen, ist ja doch auch ihre Zusammensetzung eine äusserst wechselnde, insofern der Phosphorgehalt derselben von 6 bis zu 40 p. C. steigen kann. So genügen nach einer Mittheilung von Hrn. Hochstätter in Langen 15 g Zündmasse mit einem Gehalt von 7 p. C. Phosphor für 1000 Hölzchen, während nach Hrn. Pollak von einer Masse von nahezu gleichem Phosphorgehalt 31 g hierzu nothwendig sind. Bei der verschiedenen Beschaffenheit der Hölzchen und der ungleichen Grösse der Köpfchen erscheint übrigens diese Abweichung begreiflich. Da zu dem oben berechneten Quantum von 1080 Tonnen gewöhnlichen Phosphors noch der amorphe, welcher gegenwärtig zu den schwedischen Sicherheitszündern in nicht unbeträchtlicher Menge verbraucht wird, sowie auch noch der zu anderen Zwecken dienende hinzuzufügen ist, so dürfte sich die gesammte jährlich erforderliche Phosphormenge auf 1200 Tonnen erheben, zu deren Erzeugung 15 000 Tonnen Knoehen erforderlich sind, wenn, wie angegeben wird, 8 p. C. Phosphor aus den Knochen gewonnen wird.

Von allen Anwendungen des Phosphors ist diejenige zur Herstellung von Zündwaaren bei Weitem die wichtigste und es wird sich daher empfehlen, zunächst einen Blick auf die

Zündwaarenindustrie zu werfen. Nach weiter unten zu gebenden Daten haben nicht weniger als 40 Firmen Zündhölzchen ausgestellt, aber nieht eine derselben hat ein eigentliches Novum gebracht. Die Bemühungen der Fabrikanten sind fast ausschliesslieh auf die Herstellung eines gefälligen Aeusseren und auf die Steigerung der Production, sowie auf die Herabminderung des Preises gerichtet gewesen. Noeh immer sind es Zündhölzchen mit gewöhnlichem Phosphor, welche in erster Linie erzeugt werden. Diesen zunächst, obwohl in grossem Abstande, steht die Menge derjenigen, welche einer besonders präparirten Reibfläehe mit amorphem Phosphor zur Entzündung bedürfen.

Zündhölzchen, welche den amorphen Phosphor in der Brandmasse des Kopfes enthalten, die sich daher an beliebigen Reibflächen entzünden, waren nur von einer einzigen Firma, nämlich von H. Hoehstätter in Langen bei Frankfurt a./M. (Deutsches Reich), eingesendet worden.

Sehon die Londoner Ausstellung im Jahre 1851 hatte Zündhölzchen dieser Art gebraeht; sie fanden aber keinen Anklang, weil sie zu sehwer entzündlieh waren und beim Abbrennen, das nicht selten von einer kleinen Explosion begleitet war, Funken sprühten. Vollkommener waren die Hölzchen dieser Gattung, welche die Wiener Firma Forster & Wawra 1867 in Paris ausgestellt hatte, sie litten gleichwohl noeh an denselben Mängeln, obwohl in geringerem Grade[1].

Hrn. Hoehstätter ist es endlich gelungen, die Aufgabe vollkommen zu lösen, für welehe der Berichterstatter schon vor 26 Jahren eingetreten ist, wie sieh zumal aus dem Bericht über Zündwaaren auf

---

[1]) Die Firma B. Forster & F. Wawra hat im Jahre 1871 ihren Namen geändert, sie heisst jetzt F. Wawra & A. Kempny. Es ist zu bedauern, dass diese Fabrik, eine der ältesten in Oesterreich und unmittelbar aus der von Th. Preshel hervorgegangen, nicht ausgestellt hat. Sie nimmt einen Flächenraum von 2381 qm ein, beschäftigt 160 Personen und erzeugt jährlich an 2500 Mill. Zündhölzchen. Das zur Masse dienende Dextrin wird in der Fabrik erzeugt. Die Schächtelchen und der Zündholzdraht werden aus Böhmen bezogen. Die Fabrik hat leider aufgehört, Zündhölzchen mit amorphem Phosphor in den Köpfchen zu erzeugen und zwar nur, weil diese Sorte zu geringen Absatz fand. Ohne Zweifel liegt der Grund hiervon darin, dass diese Zündhölzchen eine stärkere Reibung erfordern als die jetzt gebräuchlichen, an welche das Publicum nun einmal gewöhnt ist. Wären die Zündhölzchen mit amorphem Phosphor früher auf dem Markte erschienen als die jetzt üblichen, so würden sie ohne Zweifel, und wenn sie sich auch noch schwerer hätten entzünden lassen, jetzt so vollständig eingebürgert sein, dass es Niemandem einfallen würde, sie gegen die jetzigen zu vertauschen. In der That erfolgt die Entzündung der von der früheren Firma Forster & Wawra erzeugten Zündhölzchen mit amorphem Phosphor nicht ganz so leicht, wie die gewöhnlichen Phosphor enthaltenden; auf einer Tuchfläche z. B. lassen sie sich nicht entzünden.

der Ausstellung in London 1862 ergiebt, auf welchen zu dem Ende verwiesen wird [1]).

Der Berichterstatter hatte schon frühzeitig durch seine Untersuchungen über das merkwürdige Verhalten des amorphen Phosphors gegen Kaliumchlorat und andere sauerstoffreiche Körper festgestellt, dass sich mit dem Phosphor in dieser Modification Gemenge von jedem Grade der Entzündlichkeit darstellen lassen. Unter den Zündhölzchen, die versuchsweise mit solchen Gemengen angefertigt wurden, war immer eine geringe Anzahl, die allen Anforderungen entsprach. So wenig hiermit die technische Aufgabe gelöst war, so hatten diese Versuche gleichwohl die Möglichkeit dieser Lösung bewiesen. Hrn. Hochstätter gebührt das Verdienst, die Bedingungen für die industrielle Herstellung von Zündhölzchen mit amorphem Phosphor aufgefunden zu haben, welche berufen sein dürften, die gewöhnlichen Phosphor enthaltenden, bezüglich der leichten Entzündbarkeit an jeder nur einigermaassen geeigneten Reibfläche auch einem verwöhnten Publicum gegenüber zu ersetzen. In der That lassen die Zündhölzchen des Hrn. Hochstätter nichts mehr zu wünschen übrig. Sie entzünden sich auch an einer Reibfläche von Tuch, brennen ganz ruhig, geräuschlos, ohne zu spritzen, fast ohne Rauch und Geruch ab, und versagen höchst selten, wie der Berichterstatter sich bei längerem Gebrauch derselben überzeugt hat.

Diese Zündhölzchen ziehen absolut keine Feuchtigkeit an, können daher auf Schiffen sowie in allen Zonen gebraucht werden. Was aber noch wichtiger erscheint, ist, dass die Arbeiter bei ihrer Erzeugung keinerlei Art von Gefahr ausgesetzt sind; sie können auch niemals zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Veranlassung geben. Ueberdies sind sie billiger als die gewöhnlichen, denn die Masse für 100 000 Stück dieser Zündhölzchen kostet:

für die	mit Schwefel		80 Pfg.,
„ „	ohne „	1 Rmk.	70 Pfg.,
„ „	Wachskerzchen	1 Rmk.	42 Pfg. bis 2 Rmk.,

während angegeben wird, dass in Deutschland die gewöhnliche Zünd-

[1]) Der Raum gestattet nicht, die Geschichte der Zündwaaren hier zu wiederholen, es genügt in dieser Beziehung den Bericht von A. W. Hofmann für 1862, dann den oben citirten des Berichterstatters für 1862, ferner den reichhaltigen Bericht von Dr. C. Holdhaus über die Zündwaaren auf der Ausstellung zu Paris im Jahre 1867 und endlich den Bericht der General-direction über Zündwaaren und Explosivstoffe auf der Wiener Ausstellung 1873 anzuführen. Auch mag endlich hier noch auf den Aufsatz von Thiel hingewiesen werden, welcher zumal die Verdienste von Prof. Friedr. Moldenhauer um die Entwickelung der Zünhhölzchenindustrie in eingehender Weise bespricht. (Wagn. Jahresber. 1866, 747.)

masse für die gleiche Anzahl von Zündhölzchen beziehungsweise 1 Rmk., 2 Rmk. und 2 Rmk. 80 Pfg. kostet.

Die fabrikmässige Erzeugung dieser Gattung von Zündhölzchen bildet ohne Zweifel den grössten Fortschritt, der seit dem Jahre 1862 in diesem Industriezweige gemacht worden ist, und es wirft sich jetzt die Frage auf, in wie weit es ernste Pflicht der Regierungen geworden ist, den zahlreichen und gewichtigen Stimmen Gehör zu schenken, welche seit Jahren, leider vergebens, die Entfernung des gewöhnlichen Phosphors aus der Zündwaarenindustrie befürwortet haben. Halbe Maassregeln, wie die Verbesserung der Ventilation in den Fabriken, das Verbot Leim zur Anfertigung der Masse zu nehmen, weil mit solchen leimversetzten Massen warm gearbeitet werden muss, beseitigen das Uebel oft nur halb, oft gar nicht. Man hat die Gefahr für die Arbeiter dadurch zu vermindern gesucht, dass man den Gehalt der Zündmasse an Phosphor auf ein Minimum herabzudrücken versucht hat. Von wie geringem Erfolge aber diese Bestrebungen bisher gewesen sind, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dass auch jetzt noch in einzelnen Fabriken Massen mit einem Phosphorgehalte angewendet werden, der den in Oesterreich üblichen, auch vollkommen ausreichenden, von 6 bis 7 p. C., weit übersteigt.

Dr. Letheby hat vorgeschlagen, Terpentinöl zur Absorption der Phosphordämpfe anzuwenden, und zu dem Ende trägt in der Fabrik von Black & Bell zu Stratford bei London, und seitdem auch in mehreren Fabriken Deutschlands, jeder Arbeiter ein Gefäss mit Terpentinöl auf der Brust. Aber auch dieser Vorschlag hat die schlimmen Folgen der Phosphordämpfe keineswegs beseitigt, weil die Absorption durch die Kleider und die Haut immer noch vorhanden bleibt. Auch ist es noch eine offene Frage, ob die allerdings für den Geruch unmerklich gewordenen, aber gleichwohl immer noch vorhandenen Phosphordämpfe durch die Einwirkung des Terpentinöls wirklich unschädlich geworden sind. Wie oft schaden nicht derlei Palliative in Wirklichkeit mehr als sie nützen! Im besten Glauben haben sich die Betheiligten in Sicherheit wiegen lassen, während die Gefahr unvermindert vorhanden ist [1]).

Wenn Regierungen sich veranlasst finden, in einen technischen Betrieb einzugreifen, so muss dies jedenfalls mit grosser Vorsicht geschehen, weil durch ein unzeitiges Vorgehen einzelne Uebelstände leicht vergrössert statt vermindert werden können. Die Frage scheint aber, da die Methode Zündhölzchen mit amorphem Phosphor in vollendeter Art zu erzeugen nun gefunden ist, nicht anders zu liegen als die der Beseitigung des giftigen Schweinfurter Grüns, welches die um das phy-

---

[1]) Sehr eingehend ist dieser Gegenstand in W. Jettel's Schrift „Die Zündwaarenfabrikation in ihrer gegenwärtigen Ausbildung", Braunschweig 1871, bei Friedr. Vieweg u. Sohn, behandelt.

sische Wohl ihrer Bürger besorgten Staatsregierungen durch gesetzliche Bestimmungen zu vermitteln keinen Anstand nahmen, nachdem man in dem neuen Chromgrün einen vollständigen Ersatz gewonnen hatte. Uebrigens dürfte auch der Widerstand der Fabrikanten gegen die Einführung des amorphen an die Stelle des gewöhnlichen Phosphors kein allzu heftiger sein, da eine Fabrik, die mit gewöhnlichem Phosphor arbeitet, an ihren Dispositionen fast gar nichts zu ändern braucht, um sich für amorphen einzurichten.

Auch spricht zu Gunsten des gewöhnlichen Phosphors dem amorphen gegenüber weder die grössere Wohlfeilheit, noch die Güte der damit erzeugten Waare, noch endlich die Leichtigkeit der Fabrikation. Im Gegentheil stellen sich alle diese Factoren zu Gunsten des amorphen Phosphors, ganz abgesehen von der absoluten Unschädlichkeit des letzteren. Für neu einzurichtende Fabriken ist noch der Vortheil vorhanden, dass sie bei Anwendung des amorphen Phosphors weder für kostspielige Ventilationen noch für besonders hohe Arbeitsräume zu sorgen hätten, indem wie bei jeder anderen Fabrikation nur jene Einrichtungen zu treffen wären, die wegen Anhäufung vieler Menschen in einzelnen Räumen im Allgemeinen geboten sind.

Die Compagnie générale des allumettes chimiques, welche durch ein neues französisches Gesetz das Monopol der Zündholzindustrie erhalten hat, wird hoffentlich nicht verfehlen, hierin mit gutem Beispiele voranzugehen, da es gerade ihr, wegen der Concentration der ganzen Fabrikation, ein Leichtes wäre, diesen Fortschritt auch in ihrem eigenen Interesse auszubeuten. Es käme ihr bei diesem Vorgehen überdies noch der Umstand zu statten, dass der ebenso talentvolle als thätige Fabrikant, Hr. Coignet in Lyon, welcher dieser Gesellschaft selbst angehört, amorphen Phosphor in grossem Maasstabe schon längst erzeugt.

Die in ihrer Verbreitung denen mit gewöhnlichem Phosphor am nächsten kommenden Zündhölzchen sind die, von Böttger zuerst angegebenen, mit getrennter Reibfläche, jetzt gewöhnlich Sicherheitszünder genannt. Die Fabrikation dieser Zündwaare hat namentlich in Schweden einen bedeutenden Aufschwung genommen, eine Thatsache, die zwar bereits allgemein anerkannt, aber noch ganz besonders durch die sehr vollständigen Angaben erhärtet wird, welche die schwedischen Fabrikanten den von ihnen ausgestellten Zündobjecten beizugeben so verständig waren. Um wieviel lehrreicher und nützlicher könnten die Ausstellungsberichte sein, wenn die Aussteller anderer Länder ein Gleiches gethan hätten!

Ueber die Zusammensetzung der für diese Waare in Schweden gebrauchten Zündmasse herrscht jedoch immer noch einige Ungewissheit, wahrscheinlich ist sie in den verschiedenen Fabriken nicht ganz dieselbe. Nach Jettel, der eine Analyse der Masse, die von Kriwanek im Laboratorium von Prof. Hlasiwetz ausgeführt wurde,

zu Grunde gelegt, und zum Gebrauch des Technikers etwas abgeändert hat, ist dieselbe wie folgt zusammengesetzt:

Glas	$1^1/_4$	Thle.
Leim	1	"
Kaliumbichromat	$^4/_5$	"
Kaliumchlorat	$6^3/_4$	"
Eisenoxyd	$^1/_2$	"
Braunstein	2	"
Schwefel	1	"

Der Schwefelgehalt ist jedoch nach Jettel jedenfalls zu gross angegeben, was vielleicht darin seinen Grund hat, dass die zur Analyse verwendeten Hölzchen keine echten schwedischen waren; dieselbe kann nach Jettel höchstens die Hälfte der angegebenen betragen.

Die Masse der Reibfläche besteht aus:

Leim	$1^1/_3$	Thle.
Umbrabraun	1	"
Braunstein	$4^1/_3$	"
Spiessglanz	$16^2/_5$	"
Amorphem Phosphor	10	"

J. G. Gentele hat später ebenfalls die Masse der schwedischen Zündhölzchen untersucht und Resultate erhalten, die von den obigen weit abweichen, was die Vermuthung bezüglich der Unechtheit der von Kriwanek untersuchten Masse bestätigt. Gentele fand folgende Zusammensetzung:

Kaliumchlorat	32	Thle.
Kaliumbichromat	12	"
Mennige	32	"
Schwefelantimon	24	"

Diese Masse entzündete sich auf einer Reibfläche, die auf 8 Thle. amorphen Phosphor 9 Thle. Schwefelantimon enthielt, sehr gut [1].

Es geht übrigens aus den Versuchen von Gentele hervor, dass geringe Abweichungen in der Zusammensetzung der Masse von keinem grossen Einfluss auf die Qualität der Waare sind, wenn sie nur mit Sorgfalt zubereitet, d. h. wenn die einzelnen Bestandtheile so fein wie möglich gepulvert und auf das Innigste gemengt werden, was ja auch von den Phosphorhölzchen und überhaupt von allen Zündmassen gilt. Ebenso ist die Wahl und Zubereitung des Holzes nicht gleichgiltig.

[1] Gentele, Dingl. pol. J. CCIX, 369.

Die Bemühungen Zündhölzchen ganz ohne Phosphor herzustellen dauern seit den Arbeiten von Wiederhold[1]), die von bleibendem Werthe und als die Grundlage aller späteren Bemühungen in dieser Richtung zu betrachten sind, ununterbrochen fort, es ist aber nach der Meinung Vieler noch immer nicht gelungen sie so zu verbessern, dass sie denen mit Phosphor gleichgestellt werden können. Sie sind immer noch zu schwer entzündlich, verbreiten einen unangenehmen Geruch und stehen auch im Preise den anderen nicht nach. Die in neuester Zeit von G. Kalliwoda[2]) bereits fabrikmässig erzeugten phosphorfreien Zündhölzchen sollen aber alle diese Mängel gar nicht oder doch nur in weit geringerem Grade besitzen. Diese wichtige Aufgabe wäre somit als gelöst zu betrachten, wenn eine längere Erfahrung die obigen günstigen Angaben bestätigt.

Nach C. Liebig soll man eine gute phosphorfreie Zündmasse nach folgender Vorschrift erhalten:

Schwefelantimon . .	8	Thle.
Kaliumchlorat . . .	16	„
Mennige	10	„
Kaliumbichromat . .	1	„
Nitromannit	8	„
Glas	4	„
Arabisches Gummi .	5	„

Näheres ist über den Werth dieser Masse nicht bekannt, keinesfalls wird sie billig zu stehen kommen, auch dürfte ihre Bereitung nicht gefahrlos sein.

Zu den phosphorfreien Zündmassen gehört wohl auch die von Fleck in Vorschlag gebrachte, welche in Paraffin fein vertheiltes Natrium als zündenden Körper enthält.

So sinnreich die eingeschlagenen Wege sind, um den der Verwendung so ungünstigen Eigenschaften des Natriums entgegen zu wirken, so wird wohl dieser Vorschlag niemals zur Ausführung kommen, zumal man bereits Zündmittel besitzt, die in der That kaum mehr etwas zu wünschen übrig lassen.

Nur bei Sprengladungen unter Wasser könnte vielleicht die Fleck'sche Masse in Betrachtung kommen, aber auch da würde die Selbstzersetzung, welche bei derselben mit der Zeit eintritt, ein Hinderniss für die Anwendung sein. E. Kopp hat bereits auf die Nachtheile dieser Masse aufmerksam gemacht[3]), und Springmühl, der dieselbe näher untersuchte, sowie auch Jettel sprechen diesem Zündpräparate jeden praktischen Werth ab.

---

[1]) Wiederhold, Jahresber. f. Technol. 1861, 622. [2]) Kalliwoda, Deutsche Industrieztg. 1871, 17. [3]) Kopp, Monit. scientif. 1870, 74.

Auf der Ausstellung waren es vorzugsweise Frankreich, Schweden und Oesterreich, welche die Zündhölzchenindustrie repräsentirten.

Frankreich war durch die Compagnie générale des allumettes chimiques[1]) vertreten, welche sich im Monat October 1872 constituirt und das Monopol für die Erzeugung von Zündhölzchen in ganz Frankreich rechtlich erworben hat, wofür sie eine fixe Steuer von 16 000 000 Frcs. an die Regierung zahlt, solange der Verbrauch in Frankreich 40 Milliarden nicht übersteigt; über diesen Verbrauch hinaus ist eine Progressivabgabe von 6 Cent. vom Hundert Zündhölzchen festgesetzt. In Folge dieser Sachlage repräsentirt jetzt diese Gesellschaft allein in Frankreich die Zündhölzchenindustrie. Die früheren Fabrikanten hatten, im Hinblick auf die Expropriation, die sie täglich zu gewärtigen haben, nicht ausgestellt.

Die Wichtigkeit dieses Industriezweiges für Frankreich geht aus folgenden Daten hervor.

Die Anzahl der grösseren und kleineren Fabriken in Frankreich beläuft sich auf nicht weniger als 833. Der Verbrauch im Innern beträgt im Durchschnitte 5 Zündhölzchen täglich für jeden Einwohner, was im Jahre beiläufig 70 Milliarden ausmacht. Die Gesellschaft muss also den enormen täglichen Bedarf von 180 Millionen decken, ohne hierzu die 833 alten Fabriken in Thätigkeit erhalten zu können. Sie hat sich daher entschlossen, diese Production in 12 Fabriken zu concentriren, welche je nach Bedarf der Erzeugung und der Leichtigkeit der Beschaffung des nöthigen Materials im Lande vertheilt werden sollen. Die Gesellschaft ist der Ansicht, dass es ihr möglich sein werde in jeder dieser Fabriken alle jene industriellen und sanitären Verbesserungen einzuführen, welche durch die Wissenschaft als nothwendig bezeichnet werden.

Von den täglich erforderlichen 180 Mill. Zündhölzchen sind zu rechnen 150 Mill. aus Holz und 30 Mill. aus Wachs. Die ersteren erfordern im Jahr 45 000 cbm Holz (Eiche, Pappel, Zitterespe, Tanne, Birke), 1200 bis 1500 Tonnen Schwefel in Stangen und 300 Tonnen Phosphor (1 Tonne = 1000 Kg). Die 30 Mill. Zündhölzchen aus Wachs repräsentiren einen jährlichen Verbrauch von

300 000 Kg gesponnener Baumwolle,
300 000 Kg Stearin,
60 Tonnen Phosphor.

Hierzu wäre noch der Verbrauch der übrigen Stoffe, wie Mennige, Gummi etc., zu rechnen, über welche jedoch der angeführte Bericht keine Angaben enthält.

Mit der Erzeugung der 180 Mill. Zündhölzchen sind in Frankreich

[1]) Die folgenden Daten sind einem Berichte der Compagnie an die Jury entnommen.

über 6000 Arbeiter, sowohl Männer als Weiber, beschäftigt. Die verschiedenartigen, mehr oder weniger zierlichen Schachteln aus Pappe erzeugt die Gesellschaft selbst; sie bedarf davon täglich 3 Millionen, welche einen jährlichen Verbrauch von wenigstens 2500 Tonnen Pappe von verschiedener Qualität erfordern. Ueber die Anzahl der Arbeiter für die Erzeugung dieser Schächtelchen enthält der Bericht keine Angaben, man kann jedoch nach sonst bekannten Daten annehmen, dass hierzu 12 000 Arbeiter beiderlei Geschlechts ausreichen, wozu noch das für die Verpackung und Versendung nothwendige Personal zu rechnen ist, das wohl mindestens die Zahl von 200 Personen erreichen dürfte.

Die obigen Zahlen beziehen sich nur auf den Verbrauch in Frankreich, aber es besteht noch daneben ein bedeutender überseeischer Export aus den französischen Fabriken und selbst eine Ausfuhr in die Länder Europas [1]). Die französischen Marken (Roche, Caussemille, Meiffreu) sind gesucht in La Plata, Buenos Ayres, Japan, Guatimala, Peru etc. Der Export beziffert sich beim Austritt mit 15 Mill. Frcs. jährlich; er bezieht sich ausschliesslich auf Wachszündhölzchen und auf runde Zündhölzchen von Holz. Die Verkehrsziffer der Société générale ist also die folgende:

Einheimischer Verbrauch	65 000 000 Frcs.
Export.	15 000 000 „
	80 000 000 Frcs.

und sie vertheilt sich wie folgt:

Verbrauchssteuer.	35 000 000 Frcs.
Exportsteuer	1 800 000 „
Nachlass für die Verkäufer	13 000 000 „
Erzeugungskosten und Gewinn	30 200 000 „
	80 000 000 Frcs.

Schliesslich ist noch anzuführen, dass Coignet père et fils innerhalb der Vitrine der Compagnie générale Zündhölzchen mit amorphem Phosphor in der Reibfläche ausgestellt hatten.

In wenigen Ländern hat die Fabrikation von Zündhölzchen ähnliche Dimensionen angenommen und ist noch fortwährend in ähnlicher Weiterentwickelung begriffen wie in Schweden. Die schwedischen Zündhölzchen sind in allen civilisirten Ländern gekannt und so geschätzt, dass man es sogar nicht mehr verschmäht, nachgeahmte Fabrikate als schwedische auszugeben. Die Ausfuhr, welche im Jahre 1865 nur 1 114 677 Kg und 1870 2 896 398 Kg betrug, stieg 1871

[1]) Bei der entschieden untergeordneten Qualität der französischen Waare gegen die in Deutschland, Oesterreich, Schweden etc. erzeugte dürfte der Absatz in die übrigen europäischen Länder wenigstens im Augenblick nur ein geringer sein. (A. v. S.)

auf 4 281 395 Kg und 1872 auf 6 059 601 Kg. Die zu den Zündhölzchen erforderlichen Chemikalien werden aus England eingeführt. Die Fabrik in Jönköping allein erzeugt jährlich Zündhölzchen im Werthe von $1^1/_2$ Mill. Riksdaler (à 1 Rmk. 14 Pf. deutsch. Währ. oder 57·5 Kr. österr. Währ.) und der Productionswerth der übrigen jetzt thätigen 24 Fabriken steigt ungefähr bis zu demselben Betrage. Ausserdem bestehen noch einige Fabriken, welche nur mit der Erzeugung von Zündhölzchendraht (aus Eschenholz) beschäftigt sind.

Die grösste Fabrik befindet sich in Jönköping und ist Eigenthum einer Actiengesellschaft. Es dürfte von Interesse sein, einige Details über den Umfang dieses grossartigen Etablissements hier einzuflechten. Die Fabrik wurde im Jahre 1845 angelegt und wird mit vier Dampfmaschinen von zusammen 76 Pferdekräften betrieben. Im Jahre 1872 waren beschäftigt: 255 Männer, 849 Weiber, 105 Knaben, 141 Mädchen, die beiden letzteren unter 18 Jahren, also zusammen 1350 Personen.

Von den Arbeiterinnen waren 668 in ihren Häusern nur periodisch mit der Anfertigung von Schachteln beschäftigt.

Die Production ist im steten Steigen begriffen und betrug im Jahre 1872: 128 039 754 Stück verschiedener Waaren, die einen Werth von 1 857 249 Riksdaler repräsentirten. Ungefähr $^4/_5$ der ganzen Production wird ausgeführt. Diese Gesellschaft hat eine eigene Schule, ein Lesecabinet, eine Badeanstalt für die Arbeiter und geht eben damit um, Arbeiterwohnungen zu erbauen. Sie beschäftigt allein ebenso viele Arbeiter, als die 24 anderen Fabriken in Schweden zusammengenommen. Die Arbeit geschieht im Accord und wurden im Jahre 1872: 360 514 Rdr. an Arbeitslohn bezahlt.

Ausser durch das colossale Etablissement von Jönköping war die schwedische Zündholzindustrie noch durch eine ganze Reihe grosser Fabriken vertreten, von denen die folgenden hier genannt zu werden verdienen: Gesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Lidköping (durch den Freiherrn C. G. Foek errichtet), J. F. Lindahl zu Kalmar, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Motala, Actiengesellschaft der neuen Zündhölzchenfabrik in Stockholm, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik in Norrköping, Zündhölzchenfabrik zu Westerpik, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Ystad, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik Vulcan zu Tidaholm, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik Stockholm, F. Körner & Co. zu Göteborg und endlich E. Holmberg zu Södertelje.

Auch in dem Schwesterreiche Norwegen hat sich die Zündholzindustrie, obwohl viel weniger umfassend, eingebürgert und war auf der Wiener Ausstellung durch eine norwegische Firma, H. Jolsen in Enebak bei Christiania, vertreten.

Zu den Ländern, in denen die Zündholzfabrikation am frühesten ihren Wohnsitz aufgeschlagen und in denen sie sich seitdem zu besonderer Blüthe entfaltet hat, gehört Oesterreich-Ungarn. Die Production dieses Reiches bleibt aber bereits hinter derjenigen Schwedens zurück. Die Ausfuhr an Zündhölzchen, Wachszündern etc. betrug nämlich in den Jahren

1870 . . .	93 369	Zollctr.	(46 684·5 Kg),
1871 . . .	87 370	„	(43 685 „),
1872 . . .	84 872	„	(42 436 „).

Die Einfuhr dagegen betrug im Jahre

1870 . . .	5 285	Zollctr.	(2 642·5 Kg),
1871 . . .	6 807	„	(3 403·5 „),
1872 . . .	6 438	„	(3 219 „).

Die Ermittelung der Ursachen des in diesen Zahlen sich aussprechenden Rückganges der Zündwaarenindustrie in Oesterreich ist eine dringende Aufgabe der betreffenden Kreise.

Es bestehen daselbst gegenwärtig nahe an 43 grössere Fabriken nebst etwa 79 kleineren Betriebsstätten. In Oesterreich allein betrug der gesammte Werth der Production im Jahre 1870 etwa 4 500 000 fl. österr. Währ. (9 Mill. Rmk.), wovon für 2 801 070 fl. (5 602 140 Rmk.) nach der Türkei, Kleinasien, Deutschland, Italien und Russland ausgeführt wurde. Dieser Industriezweig war in der Ausstellung nur durch 14 Firmen vertreten, von welchen 11 der cisleithanischen und 4 der transleithanischen Reichshälfte angehören und in folgender Zusammenstellung verzeichnet sind: Ludwig Achleitner in Salzburg, Bernhard Berg in Krakau, Franz Dydacky in Lemberg, Bernhard Fürth in Schüttenhofen, Goldenkron, Bergreichenstein (Böhmen), C. Gödel & Co. in Bärn (Mähren), Hermann & Gabriel in Wien, G. Kollmann in Stainz bei Graz, Leitner & Grünwald in Pest, Karl Neubaur in Raab, A. M. Pollak in Wien, Prag, Budweis, Christianberg, Pinkafelder Actiengesellschaft, Adalbert Scheinost in Schüttenhofen (Böhmen), Springmann & Rödl in Komorn, Th. Weiss in Raab.

Einige der hier verzeichneten Firmen arbeiten in colossalem Maasstabe, aber das grösste der österreichischen Zündwaarengeschäfte ist ohne Zweifel das von Bernhard Fürth.

Die Fabriken und Betriebsstätten dieser Firma, welche sich um die Begründung und Entwickelung der Zündholzindustrie die allergrössten Verdienste erworben hat, befinden sich sämmtlich in Böhmen. Die erste Fabrik wurde von dem Vater der dermaligen Besitzer im Jahre 1839 in Schüttenhofen, die zweite im Jahre 1842 in Goldenkron auf der Fürstlich Schwarzenberg'schen Domäne Krumau errichtet; die dritte Fabrik, welche erst im Jahre 1872 gegründet wurde, befindet

sich in Bergreichenstein. Ausserdem wurden kleinere Hilfswerkstätten eingerichtet und zwar: für Erzeugung von Holzdraht und Papparbeiten in Bergstadtl und Welhartitz; für Brettsägen in Scherlhof und Neuhurkenthal. Gegenwärtig beziehen zahlreiche in- und ausländische Fabriken Holzdraht, Schachteln und dergleichen aus dem Böhmerwald. In den genannten Fabriken sind 500 männliche und 700 weibliche Arbeiter in den Etablissements, 600 männliche und 1200 weibliche Arbeiter auswärts, also im Ganzen 3000 Personen beschäftigt und es stehen drei Wasserräder mit zusammen 35 Pferdekräften zur Verfügung. Mit diesen Mitteln werden jährlich 30 000 Ctr. Waaren im beiläufigen Werthe von 1 000 000 fl. erzeugt, von der 800 000 fl. auf den Export nach Russland, der Levante, Ostasien und Amerika entfallen, welcher durch eigene Dépôts auf überseeischen Handelsplätzen unterhalten wird. An den im Jahre 1872 im Ganzen aus Oesterreich ausgeführten Zündwaaren participirt die Firma Fürth mit nicht weniger als dem dritten Theil.

Die seit dem Jahre 1835 bekannte Firma A. M. Pollak, welche sich ebenfalls um die Begründung und Entwickelung der Zündholzindustrie in Oesterreich in hohem Grade verdient gemacht hat, hat ihre Fabriken und Betriebsstätten in Wien, Prag, Budweis und Christianberg. Die Erzeugung von Phosphorhölzchen mit bunt lackirten Köpfen, welche sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit auszeichnen, wurde im Jahre 1847 eingeführt. Sie werden gegenwärtig in beträchtlicher Menge nach Russland, dem Orient, nach Indien, China, Japan und Aegypten versendet. Diese Firma wurde bereits auf der Weltausstellung in London mit der grossen Preismedaille ausgezeichnet und besteht in Folge der vorzüglichen Qualität ihrer Artikel die Concurrenz, obwohl ihre Waare um 8 bis 10 p. C. höher im Preise steht als die der übrigen Fabriken. Das Geschäft ist noch immer in raschem Aufschwung begriffen, wie der Umstand zeigt, dass eben eine neue Fabrik in Böhmen und eine zweite in Galizien errichtet wird.

Unter den minder umfangreichen Geschäften verdienen noch Ludwig Achleitner in Salzburg und Adalbert Scheinost in Schüttenhofen (Böhmen) genannt zu werden. Der Erstere wurde schon 1861 in London und 1867 in Paris wegen seiner sogenannten Schnellzünder prämiirt, bei welchen die Hölzchen oder Spähne sich schon beim raschen Herausziehen aus dem Etui entzünden, daher der Name. Der Letztere ist wegen der mannichfachen und geschmackvollen Formen, welche er seinen Zündwaaren zu geben gewusst hat, bemerkenswerth. Beiläufig mag hier auch noch erwähnt werden, dass der letztgenannte Aussteller auf seine Versuche zur Wiedergewinnung des Phosphors aus den Zündhölzchen, die als Ausschuss abfallen, aufmerksam gemacht hat. Der wiedergewonnene Phosphor beträgt ungefähr 1 p. C. des verwendeten. Früher wurde der Ausschuss durch Verbrennen unschädlich gemacht. Dieser Ausschuss, welcher

nach der Grösse der Production täglich mehrere Kisten mit Zündhölzchen betragen kann, wird durch das Zusammenfliessen der Zündmasse an den Köpfchen nach dem Tunken, wo sie leicht an einander kleben, bedingt. Durch Trennung der Zündmasse von den Köpfen der Hölzchen mittelst kalten Wassers und nachheriges Auskochen mit Wasser hat Scheinost in einem halben Jahre 46 Wiener Pfund Phosphor wiedergewonnen.

Noch verdient schliesslich besonders hervorgehoben zu werden, dass die österreichischen Zündwaarenfabrikanten in ihren Berichten fast durchgehends betonen, wie sehr sowohl für eine gute Ventilation in den Werkstätten gesorgt, als auch auf die Reinlichkeit der Arbeiter gesehen wird. Um hauptsächlich auf letztere hinzuwirken, sind in mehreren Fabriken, wie z. B. in denen von A. M. Pollak, eigene Waschzimmer und Speisesäle eingerichtet, welche den Arbeitern nach gründlicher Reinigung der Hände und des Mundes gestatten, ihre Mahlzeit in einer reinen Atmosphäre zu sich zu nehmen. Auch ist durch Anstellung von Fabrikärzten und Errichtung von Krankencassen in den meisten Fabriken für das Wohl der Arbeiter gesorgt.

Die Zündholzindustrie des Deutschen Reichs war nur durch drei Firmen vertreten: Gademer und Jaeger, Waldenburg (Schlesien), H. Hochstätter, Langen bei Frankfurt a. M., und Rud. Zennig, Berlin. Von Hrn. Hochstätter ist schon oben die Rede gewesen.

Von England hatte nur das altbekannte Haus Bryant & May, Fairfield Works, Bow, London (Zündkerzchen und Sicherheitszündhölzchen nach Art der schwedischen), ausgestellt.

In ähnlicher Weise war nur ein Aussteller erschienen aus Belgien (Janssen, Mariot & Co., Cureghem bei Brüssel); aus Dänemark (Actienzündholzfabrik zu Goodthaab bei Kopenhagen) und aus Spanien (C. Maigrot & Co., Cerro.)

Italien und Russland waren durch je zwei Aussteller vertreten.

Die beiden italienischen Firmen Ambrogio Della Chà, Moncalieri bei Turin, und Luigi de Medici, betreiben die Fabrikation von Zündwaaren im grossartigen Maassstabe und haben sich um die Begründung und Entwickelung dieser Industrie in ihrem Vaterlande ausgezeichnete Verdienste erworben.

Minder umfangreich ist die Production der russischen Firmen: Hesen & Mitschinson, Moskau, und Zündhölzchenfabrik-Actiengesellschaft zu Bjorneborg.

Anderweitige Verwendungen des Phosphors.

Der Phosphor wird ausser zu Zündwaaren auch sonst theils als solcher, theils in Form zahlreicher Verbindungen noch in so vielen Fällen verwerthet, dass wir es uns versagen müssen, auch nur den Versuch zu machen, dieses ausgedehnte Capitel erschöpfend zu behandeln. Der wissenschaftliche Chemiker bedient sich dieses Elementes bei zahllosen Untersuchungen, wie z. B. zur Darstellung des Jodmethyls und Jodäthyls, welche durch die Arbeiten von A. W. Hofmann unentbehrliche Hilfsmittel der Forschung geworden sind und ja auch in der Farbentechnik umfassende Verwerthung gefunden haben. Oft wird hierbei statt des gewöhnlichen, amorpher Phosphor gebraucht, weil in der Regel die Reactionen mit diesem weniger heftig vor sich gehen, als mit jenem.

Auch in der Pharmacie spielt der Phosphor, hier aber zumal in seiner Sauerstoffverbindung, der Phosphorsäure, eine wichtige Rolle. So ist, um auch hier nur einige Beispiele anzuführen, die Phosphorsäure ein vorzügliches Mittel, dem Organismus das zur Blutbildung unentbehrliche Eisen zuzuführen. Aus diesem Grunde ist pyrophosphorsaures Eisenoxyd, welches keinen tintenartigen und überhaupt nur einen sehr schwachen Geschmack besitzt, schnell ein beliebtes Arzneimittel geworden; im Eisensyrup von Grimault, im Löflund'schen Malzextract und im Eisenzucker ist dieses Salz ebenfalls enthalten. Auch als Reagens auf manche Körper, welche dem Arzneischatze angehören, ist die Phosphorsäure wichtig. Nach Kratschmer und Nowak[1]) ist sie das vorzüglichste Reagens auf Atropin; nach C. Scheibler[2]) giebt es kein besseres Fällungsmittel für fast alle organischen Basen, als die Phosphorwolframsäure, eine Verbindung von Phosphorsäure mit Wolframsäure, welche gleich gut verwendbar sein soll für wissenschaftliche wie für technische Zwecke.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist aber der Fortschritt, welcher von Prof. E. N. Horsford in Cambridge (Nord-Amerika) mit Hilfe der Phosphorsäure in der Bereitung des Brodes ohne Hefe, also ohne Gährung, erzielt worden ist. Liebig[3]) nennt diese Erfindung „eine der wichtigsten und segensreichsten, welche in dem letzten Jahrzehend gemacht wurden". Professor Horsford, der bei seiner Anwesenheit in Wien während der Weltausstellung, für die er als Juror fungirte, sein Verfahren im Laboratorium des Berichterstatters auszuführen so gütig war, verfährt wie folgt. Weisse, gewaschene Knochenasche

---

[1]) Kratschmer u. Nowak. Wien. Akad. Ber. II, 69. [2]) Scheibler, Dingl. pol. J. CCIX, 141. [3]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 37; Wagn. Jahresber. 1869, 470.

(3 Thle.) wird durch Behandlung mit Schwefelsäure (etwa 2·4 Thle.), aus welcher man durch Verdünnen mit 10 Thln. Wasser das ohnedies nur in geringer Menge in der käuflichen Säure enthaltene Blei entfernt hat, in das bekannte Calciumphosphat [$Ca H_2 (PO_4)_2$] umgewandelt, welches noch $^1/_3$ des Kalkes der Knochen enthält. Nach Entfernung des Gypses wird die Flüssigkeit, in der auch die Magnesia der Knochen sich findet, zur Honigdicke abgedampft und nach dem Erkalten 1 Thl. Stärke beliebiger Sorte zugesetzt, wodurch nach gehörigem Durchkneten eine bröcklige Masse entsteht, die, einer gelinden Wärme ausgesetzt, ein weisses, ganz trockenes Pulver liefert. Diesem wird dann Natriumbicarbonat in dem Verhältnisse beigemengt, dass auf 3 Thle. des Phosphats 1 Thl. Natriumsalz kommt. Nun wird aus beliebigem Mehl ein Teig bereitet, dieser gesalzen und von obigem Backpulver eine entsprechende Menge zugesetzt, alles gut gemengt und das Brod auf die gewöhnliche Art gebacken.

Die hierbei entweichende Kohlensäure macht das Brod locker und leicht, so dass es sich, was diese Beschaffenheit anlangt, von dem mit Hefe erzeugten gar nicht oder nur zu seinem Vortheil unterscheidet. Wendet man zur Darstellung des Backpulvers das Kaliumbicarbonat statt des Natriumsalzes an, so wird das Brod noch wohlschmeckender und es wäre dies auch rationeller, weil in Folge der Abscheidung der Kleie aus dem Mehle das Kalium zum grossen Theile mit entfernt wird, allein der höhere Preis des Kaliumsalzes steht dieser Anwendung zur Zeit noch entgegen. Nach Liebig lässt sich jedoch das Kaliumbicarbonat zweckmässig durch ein Gemenge von Natriumbicarbonat und Chlorkalium im Verhältnisse von nahe 2 : 1 ersetzen.

Die Vortheile, welche dieses in jeder Haushaltung so leicht ausführbare Verfahren gewährt, und der günstige Einfluss dieses auch sehr wohlschmeckenden Brodes auf die Ernährung, liegen so sehr auf der Hand, dass es überflüssig wäre, sie hier näher zu erörtern. Es sei nur erwähnt, dass der Werth dieses Brodes, welches ganz geeignet ist die Fleischnahrung einige Zeit lang zu ersetzen, für Armeen im Felde ganz unschätzbar sein muss. In Amerika wird dasselbe bereits in grossen Mengen erzeugt und ist dort auch schon ins tägliche Leben übergegangen, auch hat es sich daselbst bei dem letzten Kriege als höchst nützlich erwiesen. Offenbar ist man im Stande, diesem Brode durch geeignete Zusätze, ganz nach Umständen, alle Blutbestandtheile in der nöthigen Menge einzuverleiben [1]).

Endlich sei noch erwähnt, dass der Phosphor die Eigenschaften der Metalle, mit denen er sich zum Theil direct, mit den stark-elektropositiven sogar unter Feuererscheinung, verbindet, in merkwürdiger Weise

---

[1]) Siehe hierüber die Schrift „The Theory and Art of Bread making. A new Process without the use of ferment." By Prof. E. N. Horsford.

verändert, und dass dieses Verhalten mehrfaeh in der Teehnik benutzt wird. Am häufigsten ist dies bei dem Kupfer der Fall, welches dureh einen Zusatz von Phosphor von 1·2 bis 1·5 p. C. (Phosphorbronze) zäher, härter, beim Sehmelzen dünnflüssiger wird und auch äusseren Einflüssen, wie z. B. der Einwirkung von Seewasser, besser widersteht. Ein solehes Blech verlor hierbei während 6 Monaten 1·158 p. C. an Gewicht, während der Gewichtsverlust einer gleich grossen Platte vom besten englisehen Kupfer in derselben Zeit 3·058 p. C. betrug. In den Werken der Stephenson tube Company in Birmingham wird schon seit dem Jahre 1865 Phosphorbronze im Grossen erzeugt und werden daraus Röhren, Läufe für Feuerwaffen aller Art, grosse Walzen für den Kattundruck etc. angefertigt.

Grössere Mengen von Phosphor machen das Kupfer weiss und vollkommen spröde. Welche Rolle kleine Mengen Phosphors bei der Legirung mit Kupfer spielen, ist indess noch nicht ganz klar; möglieh, dass, wie Dumas meint, der Phosphor hauptsäehlich auf die der Kupfermasse beigemengten Oxyde wirkt, welche, in Phosphormetalle umgewandelt, sieh dann in der Masse vertheilen und diese homogener, daher fester, zäher und elastischer machen.

Aueh die Phosphorbronze aus der Fabrik von Georg Höpner & Co. in Iserlohn wird bereits zu Aehsenlagern, Gewehrläufen, Bleehen, Gewichten etc. in grosser Menge verarbeitet. (Hinsiehtlich der Phosphorbronze vergl. auch den Aufsatz über Kupfer in einem späteren Theile dieses Berichtes.)

Wenn phosphorsaures Kupfer, erhalten durch Fällen von Kupfervitriol mit phosphorsaurem Natron, mit Kohle gemengt einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird, so erhält man ein an Phosphor sehr reiches, weisses und sprödes Phosphorkupfer, mit Hilfe dessen man Legirungen von beliebigem Phosphorgehalt erzeugen kann; unstreitig die beste Methode für die Erzielung solcher Legirungen.

Man hat aueh versucht, Phosphate den Glassätzen beizumengen, ohne jedoeh einen besonderen Vortheil zu erreiehen. Das Glas erhält dadureh eine gelbe Färbung [1]).

Von der stets im Steigen begriffenen Verwendung der natürlichen Phosphate zur Darstellung künstlieher Dünger wird an einer anderen Stelle berichtet werden.

Verfasser ist es eine angenehme Pflicht hier noch sehliesslich Hrn. Dr. Priwoznik, Chemiker am Hauptmünzamte, der bei der Jury als Experte fungirte, für Mitwirkung bei Beschaffung des weithin zerstreuten Materials, seinen besten Dank auszusprechen.

Wien, im Dec. 1873. A. v. S.

---

[1]) Pelouze, Ann. chim. phys. [4] V, 465.

Auszeichnungen für Zündwaaren auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

	Deutsches Reich.		
Hochstätter, H.	*Langen (Hessen)*	[304]	Verbesserung in der Fabrikation der Zündhölzchen.
	Frankreich.		
Coignet père et fils et Co.	*Paris*	[160 Sp.]	Einführung des amorphen Phosphors. Entwickelung der Leimfabrikation in Frankreich.
Compagnie générale des alumettes chimiques	*Paris*	[126]	Entwickelung der Zündwaarenindustrie in Frankreich.
	Italien.		
Della Chà, Ambrogio, Moncalieri	*Turin*	[221]	Entwickelung der Zündhölzchenindustrie.
De Medici, Luigi	*Turin*	[219]	Entwickelung der Zündhölzchenindustrie in Italien.
	Oesterreich.		
Fürth, Bernard	*Schüttenhofen (Böhmen)*	[306]	Zündhölzchen.
Pollack, A. M. Ritter v. Rudin	*Wien*	[315]	Zündhölzchen.
	Schweden.		
Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Jönköping*	[307]	Zündhölzchen.

Verdienstmedaille.

	Belgien.		
Janssen Maritte & Co.	*Cureghem bei Brüssel*	[57]	Zündkerzchen.
	Grossbritannien.		
Bryant & May	*London*	[54]	Zündlichter.
	Norwegen.		
Joelsen, H.	*Enebak bei Christiania*	[50]	Zündhölzchen.
	Oesterreich.		
Achleitner, Ludwig	*Salzburg*	[299]	Schnellzünder.
Hermann & Gabriel	*Wien*	[309]	Zündwaaren.
Scheinost, Adalbert	*Schüttenhofen (Böhmen)*	[316]	Zündwaaren.
	Russland.		
Bjorneborg'sche Actiengesellschaft: Zündholzfabrik-A.-G.	*Finnland*	[367]	Zündhölzchen.
Heesen & Mitchinson	*Moskau*	[66]	Zündhölzchen.

Schweden.

Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G. „Vulcan"	*Tidaholm*	[320]	Zündhölzchen.
Lindahl, J. F.	*Kalmar*	[311]	Zündhölzchen.

Ungarn.

Leitner & Grünwald	*Buda-Pest*	[64]	Zündwaaren.
Neubauer, Carl	*Raab*	[65]	Zündhölzchen.
Pinkafelder Zündwaarenfabrik		[66]	Zündwaaren.
Weiss, Th.	*Raab*		Zündwaaren.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

Zennig, Rudolph	*Berlin*	[309]	Zündhölzchen.
Gadamer u. Jäger	*Waldenburg (Schlesien)*	[303]	Zündhölzchen.

Oesterreich.

Dydacki, Franz	*Lemberg*	[303]	Zündwaaren.
Gödel & Co.	*Bärn (Mähren)*	[307]	Zündwaaren.
Kollmann, G. & Co.	*Stainz (Steiermark)*	[311]	Zündwaaren.

Schweden.

Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Motala*	[312]	Zündhölzchen.
Actiengesellrchaft: Neue Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Stockholm*	[313]	Zündhölzchen.
Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Norrköping*	[315]	Zündhölzchen.
Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Ystadt*	[319]	Zündhölzchen.
Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Stockholm*	[316]	Zündhölzchen.
Fock, Freiherr C. G. v.	*Lidköping*	[305]	Zündhölzchen.
Körner, F. & Co.	*Göteborg*	[309]	Zündhölzchen.
Zündhölzchenfabrik Westervik	*Westervik*	[317]	Zündhölzchen.

Ungarn.

Springmann & Rödl	*Komorn*	[69]	Zündwaaren.

Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen.

Kohlenstoff, Graphit.

Von Dr. **Rud. Biedermann,**
Assistenten am Berliner Universitätslaboratorium.

Die Rolle, welche der Kohlenstoff unter den Elementen spielt, hat ihren weitesten Schauplatz auf dem Gebiete der organischen Körper, deren wesentlichster Bestandtheil jener ist; aber auch in der unorganischen Chemie, in der Welt der Mineralien, nimmt der Kohlenstoff einen wichtigen Platz ein. Hier tritt er als Element auf und zeigt sich dabei in Formen, die so verschieden sind von der elementaren Form, in der er aus den organischen Verbindungen abgeschieden werden kann, dass bei alleiniger Betrachtung der Form und der physikalischen Eigenschaften die Identität der sich so verschieden zeigenden Substanz kaum glaublich erscheint. Wo in der That giebt es grössere Verschiedenheiten, als diejenigen, welche die drei Körper Holzkohle, Diamant und Graphit unterscheiden? Die erstere ist amorph, schwarz, undurchsichtig, leicht, porös, zerreiblich, ein Leiter der Elektricität. Der Diamant krystallisirt im regulären System, er besitzt ein ausserordentliches Lichtbrechungsvermögen, er ist der härteste aller Körper und ein Nichtleiter der Elektricität. Der Graphit krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, er ist grauschwarz, undurchsichtig, metallisch glänzend, sehr weich und abfärbend, er leitet die Elektricität. Und dennoch, seitdem die Akademiker del Cimento in Florenz im Jahre 1694 zum ersten Male den Diamant verbrannten, und Scheele im Jahre 1778 den Graphit mit Salpeter verpuffte und bei beiden Versuchen als Verbrennungsproduct dieselbe Kohlensäure erhalten wurde, welche beim Verbrennen gewöhnlicher Holzkohle entsteht, ist die substantielle Identität der drei Körper zweifellos bewiesen.

Man hat die verschiedenen Zustände, in welchen einfache Körper ungleiche Eigenschaften besitzen, ein Verhalten, für welches der

Phosphor, insofern er in der gewöhnlichen oder rothen Modification auftritt (vergl. S. 221), ein anderes eclatantes Beispiel darbietet, mit dem Worte „allotropisch“ (ἀλλοτρόπος, von ungleicher Beschaffenheit) bezeichnet; allein man hat nur ein Wort erfunden, die Ursache dieser Verschiedenheit der Eigenschaften bleibt unenthüllt.

Der Kohlenstoff ist, wie schon Eingangs bemerkt wurde, am verbreitetsten in der Classe der organischen Körper. Er ist ihr wesentlichster Bestandtheil; ein Körper, in dem er nicht enthalten ist, gehört nicht zu den organischen Verbindungen.

Die meisten von Pflanzen und Thieren herrührenden Stoffe, welche wegen ihres Gehaltes an Kohlenstoff von technischer Bedeutung sind, dienen zu Zwecken der Beleuchtung und Heizung. Hierher gehören die einfachsten organischen Verbindungen, die ausser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff enthalten, die Kohlenwasserstoffe, besonders diejenigen, welche das Petroleum bilden, und in dieser Form von Tag zu Tag ausgedehntere Anwendung finden. Hierher gehört die Cellulose nebst den übrigen Körpern, welche in ihrer Gesammtheit das Holz ausmachen. Hierher gehören die Zersetzungsproducte, in die das Holz durch säculare Einwirkung von Naturkräften übergeht, welche ihm die meisten Bestandtheile zu entziehen und dasselbe auf den Kohlenstoff zu reduciren bestrebt sind: der Torf, die Braunkohle, die Steinkohle, der Anthracit.

Der Werth dieser Körper als Brennmaterialien, deren nähere Betrachtung über die diesem Berichte gestatteten Grenzen hinausgeht, beruht darauf, dass der in ihnen enthaltene Kohlenstoff eine chemische Verbindung mit dem Sauerstoff eingeht, d. h. verbrennt, grösstentheils zu Kohlensäure, bei welchem Process durch die Verbindung von je 12 g Kohlenstoff mit je 32 g Sauerstoff 96 Wärmeeinheiten entwickelt werden; d. h. die Temperatur von 96 Kg Wasser wird um 1° C. erhöht. Das Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, ist auch das Product der Respiration der Thiere, die ja auch nichts anderes als eine Oxydation der kohlenstoffhaltigen Nahrungsmittel ist, welche in letzter Instanz von den Pflanzen herrühren. Die Kohlensäure, die sauerstoffreichste Verbindung des Kohlenstoffs, ist wiederum die Nahrung der Pflanzen, welche diese aus der Atmosphäre zu sich nehmen. In ihrem Organismus entstehen daraus durch Reductionsprocesse die complicirtesten organischen Verbindungen. So ist die Kohlensäure in ewigem Kreislauf der Vermittler des Lebens der Pflanzen- und Thierwelt.

Sie ist aber auch das eigentliche Bindeglied zwischen dieser und jener einerseits und der starren unorganischen Natur andererseits; auch in der Mineralwelt treffen wir sie in unendlicher Fülle an. Sie kommt in freiem Zustande häufig durch Spalten aus dem Erdinnern, sie ist in Mineralquellen enthalten, und ihre Salze, die Carbonate, bilden eine

reiche Classe von Mineralien, Verbindungen, die oft ganze Gebirge ausmachen. Bei der Beschreibung derjenigen, welche von gewerblicher Bedeutung sind, wird auch die Benutzung der Kohlensäure, wenn sie daraus technisch abgeschieden wird, Erwähnung finden.

An dieser Stelle betrachten wir ausser dem Kohlenstoff selbst die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den im Vorhergegangenen abgehandelten Elementen Schwefel und Stickstoff, den Schwefelkohlenstoff und das Cyan. Streng genommen müssten auch die Brennmaterialien besprochen werden, allein aus den bereits angeführten Gründen verzichten wir hier auf diese Besprechung, ebenso auf die des Diamanten, dessen Bedeutung auf einem ganz anderen Gebiete als dem hier betrachteten liegt, und behandeln hier nur den

Graphit. In Bezug auf die allotropische Modification des Kohlenstoffs, welche uns hier interessirt, den Graphit, hat lange Zeit hindurch eine grosse mineralogische Unsicherheit geherrscht, die in Folge von Verwechselungen Veranlassung zu den verschiedensten Namen gegeben hat, von welchen einige heute noch gebräuchlich sind. Die Namen Reissblei, Plumbago, deuten darauf hin, dass man den Graphit für bleihaltig ansah; Verwechselung mit Molybdänglanz gab ihm den Namen Wasserblei.

Der Graphit kommt in krystallinischen Gesteinen vor, besonders im Gneis, Glimmerschiefer, Urkalkstein, auch im Granit und Thonschiefer. Er bildet in Lagern und Gängen abgerundete Massen, ist auch schieferig oder säulenförmig gesondert. Berühmte Fundorte sind in England Borrowdale und Keswick in Cumberland. Die dortigen Minen sind jetzt allerdings fast erschöpft; im sechszehnten und siebenzehnten Jahrhundert warfen sie aber bei einer Arbeitszeit von nur $1\frac{1}{2}$ Monaten im Jahre nicht selten einen jährlichen Reingewinn von £ 40 000 ab. Es wurde dort nur während sechs Wochen im Jahre und unter Beobachtung aller nur denkbaren Vorsichtsmaassregeln gearbeitet, weil einst, wie berichtet wird, die Bergleute aus Raubgier sich in den Besitz der Minen gesetzt hatten, welche ihnen erst nach Aufbietung beträchtlicher militairischer Streitkräfte wieder entrissen werden konnten. — In Deutschland und Oesterreich kommt der Graphit bei Passau (wo er Dagl oder Tachel genannt wird), bei Schwarzbach [1]) und Mugrau in Böhmen, an mehreren Orten Mährens, Niederösterreichs und der Steiermark vor. Russland besitzt in Sibirien ausgedehnte Graphitlager, so am Jenisei und besonders in den Batougal-Bergen Südsibiriens, wo sie im Jahre 1847 von einem unternehmenden Franzosen, Hrn. Alibert, entdeckt wurden. Ausgezeichnet ist das Vorkommen des Graphits auf der Insel Ceylon.

---

[1]) Das dem Fürsten Schwarzenberg gehörende Graphitwerk Schwarzbach producirt jährlich 180 000 Centner.

Erhebliche Lager sind ferner in Nordamerika gefunden worden. Bekanntere Fundorte sind Sturbridge in Massachusetts, Ticonderoga in New-Jersey, Fishkill landing in New-York u. s. w. In neuerer Zeit hat man grossartige Funde in Californien gemacht. Die wichtigste Lagerstätte ist die „Eureka Black Lead Mine“ bei Sonora, der Hauptstadt von Tuolmune County. Sie liegt an der Westseite des Tennessee Gulch, eines Nebenflusses des Wood's Creek, etwa 68 Meilen von Stockton, dem bedeutendsten Schifffahrtsplatz am San Joaquim River, entfernt. Das Mineral bildet hier einen Gang von 20 bis 30 Fuss Mächtigkeit; sein Liegendes besteht aus Diorit, sein Hangendes aus Thonschiefer. Es ist so rein, dass es zum grössten Theil in festen Blöcken gebrochen und ohne weitere Behandlung verpackt wird. Im Jahre 1868 wurden monatlich 20 000 Centner gewonnen, ohne dass der Bau in möglichst grosser Ausdehnung betrieben wäre [1]).

Der in der Natur vorkommende Graphit enthält gewöhnlich einen grösseren oder geringeren Procentgehalt an Asche, welche im Wesentlichen aus Kieselsäure und Eisenoxyd besteht. Die Art und Weise der Reinigung zum Zwecke weiterer Verarbeitung werden wir weiter unten betrachten.

Werfen wir vorher einen Blick auf die künstliche Erzeugung von Graphit. Diese wurde zuerst von Scheele (1778) beim Ausschmelzen des Eisens aus den Erzen in den Hohöfen beobachtet. Geschmolzenes Roh- oder Gusseisen, eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff, annähernd der Formel Fe_4C entsprechend, vermag noch Kohle des Brennmaterials aufzulösen. Bei langsamer Abkühlung krystallisirt letztere in Form von Graphit aus, der $^1/_{25}$ vom Gewichte des Eisens ausmachen kann. Seine Gegenwart macht das Eisen zu „grauem“ Roheisen. Er kann von letzterem leicht durch wiederholtes Schmelzen des Eisens oder durch Behandeln mit Säuren, welche das Eisen auflösen, z. B. mit Salzsäure, getrennt werden. Bei letzterer Behandlung geht der mit dem Eisen chemisch verbundene Kohlenstoff in Form eines übelriechenden Kohlenwasserstoffs fort. Auch die Garschlacken der Frischherde scheiden Graphit aus. Hr. Berthelot [2]) fand bei der Analyse eines Meteoriten, der zu Cranbourne bei Melbourne in Australien gefallen ist, Graphit, den er als identisch mit dem Hohofengraphit erkannte.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Graphit im Roheisen durch Zersetzung von Cyan und Cyanverbindungen entsteht. Es ist bekannt, dass im Hohofenprocess nächst dem Kohlenoxydgas die Cyanwasserstoffsäure ein Hauptreductionsmittel des Eisenerzes ist. Das Cyan spaltet sich in Graphit und Stickstoff, welch letzterer in Form von Ammoniak massenhaft im Hohofen auftritt. Wie Hr. R. Wagner [3]) beob-

[1]) Chem. News 1868, 209; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 175. [2]) Berthelot, Compt. rend. LXXIII, 494. [3]) Wagner, Wagn. Jahresber. 1869, 230.

achtet hat, ist die aus der Cyanwasserstoffsäure sich oft abscheidende schwarze Masse, die früher für eine eigenthümliche Säure gehalten und mit dem Namen Azulmsäure bezeichnet wurde, zum Theil Graphit, der durch Auskochen der Masse mit verdünnter Salpetersäure und Waschen in Blättchenform zu isoliren ist.

Eine andere merkwürdige Bildungsweise von Graphit aus Cyan, die auch eine technische Bedeutung hat, ist die aus Cyannatrium bei der Darstellung von Aetznatron aus den beim Versieden der rohen Sodalauge zurückbleibenden Mutterlaugen. Beim Eindampfen dieser kaustisch gemachten Laugen tritt ein gewisser Concentrationsgrad ein, bei welchem die Cyanverbindungen in denselben sich unter Aufschäumen und Ammoniakentwickelung zersetzen in der Weise, dass eine reichliche Abscheidung von Graphit stattfindet. Dies wurde zuerst 1861 von Hrn. Pauli[1]) beobachtet. Später ist es Hrn. Max Schaffner[2]) in Aussig gelungen, grosse Mengen dieses Graphits als Nebenproduct der Sodafabrikation darzustellen.

Bei Gegenwart von Eisenoxyden kann nicht nur aus Cyan, sondern auch aus Kohlenoxyd Graphit entstehen. Hr. Gruner[3]) theilt mit, dass, wenn man Kohlenoxyd bei 300 bis 400⁰ über ein Eisenerz leitet, dieses oberflächlich reducirt wird. Sobald an einem Theile der Oberfläche Eisen frei gemacht ist, bekommt das Erz Risse nach allen Richtungen, bläht sich auf und bedeckt sich mit pulverförmigem graphitartigen Kohlenstoff. Bei fortschreitender Reduction wird der graphitartige Absatz geringer; bei Rothgluth hört die Abscheidung sofort auf.

Hieran schliesst sich die Ansicht, welche Hr. Stingl[4]) über die Entstehung von Graphit in der Sodarohlauge äussert. Derselbe hat so entstandenen Graphit aus der Aussiger Sodafabrik untersucht und gefunden, dass darin 11·49 Proc. Eisenoxyd enthalten sind. Aus diesem Gehalt an Eisenoxyd schliesst Hr. Stingl, dass der Graphit in diesem Falle nicht direct aus Cyannatrium entstehe, sondern das Product eines secundären Processes sei. Das Cyannatrium und Ferrocyannatrium werden durch den Sauerstoff der Luft in Kohlenoxyd, Stickstoff, Natriumhydrat neben Eisenverbindungen zerlegt. Das Kohlenoxyd kann nun in der Weise auf Eisenoxyduloxyd wirken, dass das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt und Kohlenstoff in Form von Graphit abgeschieden wird. Dafür, dass der Process in dieser Weise vor sich gehe, spricht der Umstand, dass früher, als die Rohlauge mit Salpeter oxydirt wurde und man die unlöslichen Eisenverbindungen durch Absetzenlassen entfernte, keine Graphitbildung beobachtet worden ist.

---

[1]) Pauli, Bresl. Gewerbebl. 1861, Nro. 14; Dingl. pol. J. CLXI, 129.
[2]) Vergl. Wagn. Jahresber. 1869, 250. [3]) Gruner, Compt. rend. LXXIII, 28; Wagn. Jahresber. 1871, 79. [4]) Joh. Stingl, Ber. chem. Ges. 1873, 392; Wagn. Jahresber. 1873, 308.

Diamant sowohl wie gewöhnliche Kohle verwandeln sich in Graphit, wenn sie durch den elektrischen Strom ins Glühen gerathen. Die Temperatur, welche der Strom einer galvanischen Batterie von 500 bis 600 Elementen, wie sie dazu erforderlich ist, hervorbringt, ist so hoch, dass der Kohlenstoff erweicht, ja sogar sich verflüchtigt.

Auch durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur erhält man reichliche Mengen von Graphit.

Die Leichtigkeit, mit welcher amorphe Kohle vermittelst Roheisens in Graphit zu verwandeln ist, hat die Veranlassung zu manchen Versuchen gegeben, noch einen Schritt weiter zu gehen und den Graphit in Diamant überzuführen. Bis jetzt sind diese Versuche fruchtlos gewesen, und wenn sich die Ansicht bewahrheiten sollte, dass der Diamant das Product der langsamen Zersetzung von Pflanzenstoffen ist, so dürfte überhaupt ein Weg vom Graphit zum Diamanten nicht zu bahnen sein.

Die natürlichen Graphite, welche den weitaus grössten Theil des der Graphitindustrie zu Gebote stehenden Materials ausmachen, sind immer mehr oder weniger verunreinigt. Ein Bild der Vertheilung der fremden Beimischungen giebt die nachfolgende Tabelle von Analysen, welche Hr. Ch. Mène[1]) ausgeführt hat.

Fundort	Borrow-dale	Passau	Mu-grau	Ceylon	Schwarz-bach	Ural (Alibert)
Vol.-Gewicht	2·3455	2·3032	2·1197	2·3501	2·1759	2·1759
Flüchtige Bestandtheile	1·10	7·30	4·10	5·10	1·05	0·72
Kohlenstoff	91·55	81·08	91·05	79·40	88·05	94·03
Asche	7·35	11·62	4·85	15·50	10·90	5·25
Bestandtheile der Asche: Kieselsäure	0·525	0·537	0·618	—	0·620	0·642
Thonerde	0·283	0·356	0·285	—	0·285	0·247
Eisen	0·120	0·068	0·080	—	0·063	0.100
Kalk, Magnesia	0·060	0·017	0·007	—	0·015	0·008
Alkalien, Verlust	0·012	0·022	0·010	—	0·017	0·003

Anfangs wurde der natürliche Graphit bei seiner Hauptverwendung, der Bleistiftfabrikation, direct verarbeitet. Dies ging an, wo der Graphit, wie in den berühmten Cumberland'schen Gruben, in derber, dichtkörniger Form vorkam und in Stücken, welche gross genug waren, um ohne Weiteres Bleistifte daraus zu schneiden. Weit häufiger kommt aber

[1]) Mène, Compt. rend. LXIV. 104; Wagn. Jahresber. 1867, 222.

Graphit von blätteriger Structur vor, so dass aus demselben keine Stifte geschnitten werden können. Als man die Minen von Borrowdale und Keswick fast erschöpft hatte, war es daher als ein Ereigniss von technischer Wichtigkeit zu begrüssen, dass Hr. W. Brockedon im Jahre 1844 eine Methode angab, die Fragmente des blätterigen Graphits und das Pulver der derben Varietät äusserst fein zu mahlen und das angefeuchtete und luftfrei gemachte Pulver durch Anwendung eines bedeutenden hydraulischen Drucks in Blöcke zu pressen, welche ebenso hart und zusammenhängend waren, wie das derbe Mineral selbst.

Der wichtigste Schritt in der Graphitindustrie wurde aber zurückgelegt, als Sir B. C. Brodie seine Untersuchungen des Graphits ausführte, deren theoretische Resultate für die Wissenschaft nicht minder werthvoll waren, als die praktischen für die Industrie.

Diese Untersuchungen führten Hrn. Brodie zu der Ansicht, dass der Graphit nicht sowohl eine allotropische Modification des Kohlenstoffs, als vielmehr für ein besonderes Element anzusprechen sei [1]). Er gehe andere Verbindungen als Kohlenstoff ein, und habe ein anderes Atomgewicht. Brodie weist ihm daher unter dem Namen Graphon oder Graphium seine Stelle neben den Elementen Silicium und Bor an. Von den vielen Unterschieden, welche Kohle und Graphit in chemischer Hinsicht zeigen, sei einer der hervorragendsten angeführt.

Wenn gewöhnliche Kohle mit einem Oxydationsgemisch, das aus einem Theil Salpetersäure und vier Theilen Schwefelsäure besteht, erhitzt wird, so oxydirt sie sich schnell und es entsteht eine schwarze Substanz, welche aus dem Säuregemenge durch Hinzufügen von Wasser zu fällen ist. Dieser Niederschlag ist nach dem Waschen und Trocknen in sauren Flüssigkeiten und Salzlösungen nicht löslich, während er sich in reinem Wasser und in Alkali auflöst.

Wenn Graphit in der gleichen Weise behandelt wird, so nimmt er eine schöne Purpurfarbe an und zerfällt in der Flüssigkeit; er liefert so ein Product, welches nach dem Waschen mit Wasser das Aussehen des Graphits zeigt, aber eine dunklere Farbe angenommen hat. Dieser Körper ist in allen Reagentien unlöslich. Neben Kohlenstoff enthält er Sauerstoff, die Elemente des Wassers und der Schwefelsäure. Letztere wird ihm selbst beim Kochen mit starker Kalilauge nicht entzogen. Sehr bemerkenswerth ist sein Verhalten, wenn er der Rothgluth ausgesetzt wird. Die Masse schwillt dabei unter Entwickelung von Gasen rasch auf und zerfällt dann, wie dies schon von Schafhäutl, später von Marchand [2]) beobachtet worden war, in ein Pulver von äusserst fein zertheiltem Graphit. Auf diese Erscheinung gründet Hr. Brodie den

---

[1]) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, 89; Wagn. Jahresber. 1865, 275. [2]) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. XXXV, 320; Wagn. Jahresber. 1865. 275.

industriellen Process, durch welchen der Graphit in den Zustand feinster Vertheilung übergeführt wird.

Später hat sich Hr. Gottschalk[1]) mit demselben Gegenstand beschäftigt und ist zu Resultaten gelangt, die zum Theil mit den von Brodie erhaltenen nicht übereinstimmen. Nach jenem Chemiker kann dem durch Einwirkung des obigen Oxydationsgemisches auf Graphit erhaltenen Product in der That durch Kochen mit Alkali die Schwefelsäure nicht entzogen werden; dennoch soll diese nur durch sogenannte Flächenwirkung zurückgehalten werden. Es gelang Hrn. Gottschalk durch anhaltendes Kochen mit Wasser die Schwefelsäure vollständig zu entfernen und nach wiederholter Behandlung des Körpers mit Schwefelsäure und Auswaschen endlich ein Product zu erzielen, das beim Erhitzen sich nicht mehr aufblähte. Auch hier blieb schliesslich Graphit im Zustande äusserster Desaggregation zurück.

Hr. Brodie behandelte den Graphit auch mit einem Oxydationsmittel, das keine Schwefelsäure enthielt. Er wählte dazu ein Gemisch von Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure. Durch wiederholtes Behandeln von Graphit mit dieser Mischung erhielt er einen aus kleinen gelben, glänzenden Krystallschuppen bestehenden Körper, der die Eigenschaften einer Säure zeigte. Er wird Graphitsäure genannt.

Das Studium der Oxydationsproducte der verschiedenen Graphitsorten führte Hrn. Berthelot[2]) dazu, drei wesentlich von einander verschiedene Arten von Graphit zu unterscheiden. Er oxydirte die Graphite in der Weise, dass er sie fein gepulvert mit dem fünffachen Gewicht Kaliumchlorat mischte und nach und nach rauchende Salpetersäure hinzufügte. Darauf wurde das Ganze einige Tage lang auf 50 bis 60⁰ erwärmt und sodann mit Wasser behandelt. Diese Reihe von Operationen wird fünf-, sechsmal wiederholt. Eine jede Graphitsorte bildet ein besonderes Graphitoxyd, Hydrographitoxyd und Pyrographitoxyd. Hr. Berthelot gebraucht nicht die Bezeichnung Graphitsäure, da diese Körper keine Salze bilden. Nach ihm ist zu unterscheiden:

1. Natürlicher Graphit. Das davon sich ableitende Graphitoxyd bildet in feuchtem Zustande blassgelbe, glimmerartige Flitterchen, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Es verändert sich bei fortgesetzten Oxydationsversuchen nicht weiter und enthält weder Chlor noch Stickstoff. Beim Trocknen häuft es sich zu braunen amorphen, zähen Platten zusammen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Flammenerscheinung. Bei mehrstündigem Erhitzen mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280⁰ wird es in eine wasserstoffreichere Verbindung, Hydrographitoxyd, verwandelt. Dieses ist braun, amorph, ganz

[1]) Gottschalk, Journ. prakt. Chem. XCV, 321; Wagn. Jahresber. 1865, 275. [2]) Berthelot, Compt. rend. LXVIII, 183, 259, 334, 392 u. 445; auch Zeitschr. f. Chem. 1869, 217 und Wagn. Jahresber. 1869, 231.

unlöslich. Durch chlorsaures Kalium und Salpetersäure wird es wieder in Graphitoxyd übergeführt. Wird das Graphitoxyd in sehr kleinen Mengen vorsichtig auf etwa 250^0 erhitzt, so geht es in Pyrographitoxyd über, ein schwarzes, leichtes, flockiges Pulver, welches noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

2. Graphit aus Gusseisen. Das daraus erhaltene Graphitoxyd bildet grünlich gelbe Schuppen, die sich beim Trocknen nicht zusammenhäufen und ihre Farbe behalten. — Mit Jodwasserstoffsäure liefert es ein braunes Hydroxyd, welches beim Erhitzen sich unter Aufschwellen zersetzt und dabei zugleich Jod entwickelt. Bei erneuerter Oxydation liefert es wieder dasselbe Oxyd, aus welchem es entstanden ist. — Beim Erhitzen zersetzt sich das Oxyd aus Gusseisengraphit unter lebhafterem Verbrennen und stärkerem Aufschwellen als das aus natürlichem Graphit; das entsprechende Pyrographitoxyd löst sich weit vollständiger bei erneuerter Oxydation auf.

3. Elektrischer Graphit. Das daraus gebildete Oxyd ist ein kastanienbraunes Pulver, welches beim Trocknen sich nicht merklich zusammenhäuft. Das Hydroxyd wird beim Erhitzen ohne Aufschwellen zersetzt und giebt bei der Oxydation wieder das kastanienbraune pulverige Oxyd. Das Pyrooxyd ist ein schweres, nicht flockiges Pulver; bei erneuerter Oxydation verschwindet es vollständig.

Nachdem wir so einen Augenblick bei diesen interessanten Untersuchungen verweilt sind, für deren Details wir auf die Originalabhandlungen verweisen müssen, wollen wir einen Blick auf die zur Reinigung der natürlichen Graphite angewendeten Verfahrungsweisen werfen, die sich besonders auf die Brodie'sche Arbeit gründen.

Der geförderte Graphit wird zunächst zerkleinert und von den fremden Beimengungen, Gangart u. s. w. mechanisch möglichst getrennt. Dann wird er zu einem feinen Pulver gemahlen und dieses Pulver einer sorgfältigen Schlämmung in langen Rinnen unterworfen. Der Graphit ist specifisch leichter, als alle ihn verunreinigenden Gesteine und kann daher durch Schlämmen in einen für viele Zwecke genügenden Zustand der Reinheit übergeführt werden.

Handelt es sich um absolut reinen Graphit, so findet das Brodie'sche Verfahren Anwendung, wobei er zugleich in der Form eines unfühlbaren Pulvers erhalten wird, das viel feiner ist, als es durch mechanische Zerkleinerung zu gewinnen ist. Es wird der gepulverte Graphit mit einem Alkali-Nitrat, Chlorat, Chromat oder Bichromat gemischt; am besten eignet sich Kaliumchlorat, von dem $^1/_{20}$ bis $^1/_{16}$ vom Gewichte des Graphits genügt. Zu dieser Mischung wird concentrirte Schwefelsäure (von 1·8 Vol.-Gew.), das doppelte Gewicht des Graphits, gesetzt. Dieser Brei wird in einem eisernen Gefässe vorsichtig bei mässiger Temperatur erhitzt, wobei eine reichliche Ent-

wickelung von chloriger Säure eintritt. Sobald die Gasentwickelung aufhört, lässt man erkalten, die Masse wird in Wasser geworfen und durch Decantation ausgewaschen. Sodann wird sie getrocknet und in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt; sie schwillt, wie oben beschrieben, auf und desaggregirt sich vollkommen. Das entstandene lockere Pulver braucht jetzt nur noch mit Wasser behandelt zu werden; das lockere Graphitpulver schwimmt an der Oberfläche, von der es abgeschöpft wird, während Kieselsäure, Eisenoxyd und andere Unreinigkeiten zu Boden sinken. Wendet man als Rohmaterial nicht die blätterige, sondern die derbe Varietät an, so geht die Auslaugung nicht mit gleicher Leichtigkeit von Statten. In diesem Falle wird zur vollkommenen Reinigung, sobald bei der Erwärmung mit dem Oxydationsgemisch die Gasentwickelung von chloriger Säure nachgelassen hat, etwas Fluornatrium hinzugefügt. Die durch Einwirkung der Schwefelsäure darauf entstehende Fluorwasserstoffsäure greift sofort die Kieselsäure an und entfernt in Form von Fluorsiliciumgas diese Unreinigkeit. So behandelter Graphit ist absolut rein.

Es sind noch andere Vorschläge zur Reinigung des Graphits gemacht worden. Hr. A. Winkler[1]) sucht den Graphit zu reinigen, indem er denselben fein gepulvert mit der gleichen oder doppelten Gewichtsmenge eines Gemisches von Soda und Schwefel zu gleichen Theilen glüht, die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auskocht, auswäscht und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Er will aus den schlechtesten Graphitsorten vollkommen reine Producte erhalten haben.

Hr. Schlöffel[2]) reinigt den Graphit durch Behandeln mit Salzsäure, Aetznatron, Glühen mit Soda und Waschen mit heissem Wasser.

Die Verwendung des Graphits ist eine mannichfaltige. Schon seit geraumer Zeit ist er das Material zur Bleistiftfabrikation. Dieser Verwendung hat er auch seinen Namen zu verdanken (γϱάφειν, schreiben). Im Mittelalter bedienten sich die Künstler zum Zeichnen der Kreide, des Röthels, ferner einer Legirung von Zinn und Blei. Die mit letzterer hergestellten Zeichnungen sind die sogenannten „Zeichnungen in Silberstift". Die Ausbeutung der Cumberland'schen Graphitminen führte zu der Herstellung von Graphitbleistiften, und dieser Industriezweig hat sicherlich auf die Entwickelung der Kunst keinen unwichtigen Einfluss ausgeübt. Die ehemals so berühmten englischen Bleistifte wurden direct aus geeigneten Graphitblöcken geschnitten. Dann versuchte man die losen Graphitmassen in der Weise zu verwerthen, dass man das feine Pulver derselben mit verschiedenen Klebe-

---

[1]) A. Winkler, Wagn. Jahresber. 1866, 200; Journ. f. prakt. Chem. XCVIII, 344. [2]) Schlöffel, Zeitschr. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1866, 126; Wagn. Jahresber. 1866, 200.

mitteln versetzte und daraus Stifte formte. Man hat auch wohl Graphit mit Schwefel, und ebenso mit Antimon zusammengeschmolzen. Die so hergestellten Stifte waren aber hart und ungleichmässig. Eine wesentliche Verbesserung in der Bleistiftfabrikation verdankt man dem Franzosen Nicolas Jean Conté. Derselbe mischte Graphitmehl mit höchst fein geschlämmtem Thon. Aus der innigen Mischung dieser Substanzen werden auch heute die Bleistifte fabricirt. Die Masse ist plastisch genug, um geformt zu werden. Dies wird in der Weise bewerkstelligt, dass die Masse durch einen kurzen eisernen Cylinder gedrückt wird, an dessen unterer Seite sich ein kleines Loch von der Dicke und der Form des Querschnitts des gewünschten Stiftes befindet. Die so erhaltene Schnur wird in Stücke von der erforderlichen Länge zerschnitten und diese werden gut getrocknet und ausgeglüht. Durch geeignete Abänderungen in der Menge des Thonzusatzes werden Bleistifte von verschiedener Härte und Schwärze hergestellt. — In der weltberühmten A. W. Faber'schen Fabrik zu Stein bei Nürnberg wird der vorzügliche Alibert-Graphit von Batougal in Südsibirien, nahe der chinesischen Grenze, verarbeitet.

Eine andere wichtige Verwendung findet der Graphit zur Herstellung der feuerfesten Schmelztiegel, die in Deutschland meist unter dem Namen Passauer oder Ipser Tiegel bekannt sind. Die Vortheile dieser Tiegel bestehen darin, dass die Tiegelmasse die Wärme gut leitet, deshalb können die Tiegel gut einen raschen Temperaturwechsel vertragen. Ferner haben sie eine glatte Oberfläche, so dass das geschmolzene Metall beim Ausgiessen vollkommen auslaufen kann und nicht in den Poren zurückbleibt. Sie sind sehr feuerbeständig und widerstehen gut der chemischen Einwirkung der Metalloxyde. Zur Herstellung dieser Tiegel eignet sich besser der Graphit von blättriger Structur (z. B. Ceylongraphit), als die derbe oder amorphe Varietät (z. B. böhmischer Graphit). Jener ist dichter, widersteht deshalb besser dem Feuer und die Blättchenstructur wirkt dem Reissen der Tiegel entgegen. Die in den Kruppschen Hütten zu Essen angewendeten Gussstahltiegel werden grossentheils aus Schwarzbach'schem Graphit angefertigt.

In der grossen Fabrik der Patent Plumbago Crucible Company zu Battersea bei London werden jährlich Tausende von Centnern des schönen Ceylongraphits zu Tiegeln verwendet. Der feingemahlene Graphit wird mit dem vorzüglichen feuerfesten Thon von Stourbridge in verschiedenen Verhältnissen innig gemischt. Die trockne Mischung wird mässig angefeuchtet und behufs der gleichmässigen Durchfeuchtung einige Zeit liegen gelassen. Sie wird alsdann in einen Thonschneider gebracht, in welchem sie sehr gleichmässig durchgearbeitet wird, darauf in Blöcke geformt, die wieder mehrere Wochen lang lagern. Durch dieses Lagern wird die Plasticität der Masse bedeu-

tend erhöht. Die Tiegel werden, wie in jeder anderen Töpferei, auf der Drehscheibe geformt oder in einer besonderen von den Herren Morgan und Hyles construirten Maschine[1]) durch starken Druck gepresst.

In der Fabrik von J. H. Gautier & Comp. in Jersey, Nordamerika, werden die Tiegel in der Weise erhalten[2]), dass der Graphitklumpen in eine Gypsform geworfen wird, welche auf einer sehr rasch rotirenden Scheibe steht. Hier wird er durch Centrifugalkraft gegen die Wände der Form getrieben und erhält dann im Innern durch den verticalen Arm eines gebogenen Hebels die gewünschte Form.

Die Tiegel werden schliesslich getrocknet und in Porcellanöfen gebrannt. Die Tiegel sind hierbei in Kapseln gestellt, um zu vermeiden, dass der Graphit an der Oberfläche verbrenne. Geschieht dies dennoch in geringem Maasse, wodurch sie an der Oberfläche grau werden, so erhalten sie durch Einreiben mit Graphit wieder das schwarze glänzende Aussehen.

Eine nicht geringe Menge Graphit wird verbraucht, um eisernen Gussgegenständen einen rostschützenden glänzenden Anstrich zu geben. Auch wird er wegen seiner milden Beschaffenheit zur Verminderung der Reibung an Maschinentheilen benutzt, wobei er sowohl trocken als zarter Staub, als auch mit Fett vermischt in Anwendung kommt.

Das nach dem Brodie'schen Verfahren erhaltene unendlich feine Graphitpulver dient ferner zum Lüstriren des Schiesspulvers. Man giebt beim Poliren des Pulvers etwas Graphitstaub in die Rollfässer. Es wird hierdurch einerseits erreicht, dass der ausserordentlich dünne Ueberzug die Hygroskopicität der Pulverkörner vermindert, andererseits wird verhindert, dass durch Reibung der Pulverkörner aneinander feiner Pulverstaub gebildet wird, der durch seine rapide Entzündung Explosion veranlassen kann. Der feine Graphitüberzug verlangsamt natürlich etwas die Fortpflanzung der Explosion von Korn zu Korn. Um diese Verlangsamung auf ein Minimum zu beschränken, ist deshalb nicht gewöhnlich gemahlener Graphit, sondern nach Brodie's Verfahren desaggregirter zu verwenden. Nach Versuchen des Hrn. Abel in den Pulverwerken zu Waltham-Abbey entsprach die Wurfkraft des ungeglätteten Pulvers 107·6 m, während die des mit gewöhnlichem und mit Brodie'schem Graphit polirten Pulvers 89·9 m beziehungsweise 99·7 m betrug.

Hr. Fadéieff[3]) empfiehlt ein Gemenge von Graphit und Holzkohle, fein gepulvert, bei der Verpackung und dem Transport von Schiesspulver zu verwenden. Das Pulver wird mit dem Gemenge vermischt und auch in den Tonnen dazwischen eingebettet. Der Graphit

---

[1]) Vergl. Deutsche Industrieztg. 1867, 385. [2]) Wagn. Jahresber. 1866, 337; Deutsche Industrieztg. 1866, 117. [3]) Vergl. J. Upmann, Das Schiesspulver. Braunschw. 1874, 114.

verleiht der ganzen Masse plastische Eigenschaften, welche das Gemenge compacter machen. Das Pulver wird schwerer entzündlich und brennt nach der Entzündung langsam und ohne Explosion. Auch nimmt es bedeutend weniger Feuchtigkeit auf als reines Pulver. Vor dem Gebrauch wird das Graphit- und Kohlepulver durch Absieben von dem Schiesspulver getrennt.

Die Eigenschaft des nach Brodie gereinigten Graphits, die Elektricität weit besser zu leiten, als Kohle, Gascoke, selbst als natürlicher Graphit, macht ihn besonders geeignet zur Anwendung von Platten in der Bunsen'schen Batterie. Nach Hrn. Matthiessen ist die Leitungsfähigkeit des gereinigten Graphits etwa 18mal grösser, als die des natürlichen und der Gasretortenkohle und gerade 29mal grösser, als die des in der Bunsen'schen Batterie gebrauchten Coke.

Diese Eigenschaft, sowie die, das feinste unfühlbare Pulver zu bilden, sind die Ursachen zu einer interessanten Verwendung des Graphits in der Galvanoplastik. Das Material zu den Abformungen für galvanoplastische Nachbildungen, Gyps, Guttapercha, Wachs u. dgl., leitet den galvanischen Strom nicht. Um das Metall nun auf den Formen niederzuschlagen, werden diese durch Auspinseln mit Graphitstaub leitend gemacht. Der auf diese Weise entstehende Ueberzug ist ein so dünner Hauch, dass selbst die zartesten Vertiefungen nicht ausgefüllt werden, sondern die feinsten Linien in vollkommener Klarheit erhalten bleiben.

Es soll schliesslich nicht unerwähnt bleiben, dass der Graphit auch in der Papierfabrikation Verwendung findet. Man setzt der Papiermasse kurz vor dem Schöpfen Graphitstaub hinzu. Das so dargestellte graue Papier ist als Nadelpapier, Rostpapier, bekannt und wird als Packpapier zum Einschlagen der Näh- und Stricknadeln und anderer kleiner feiner Stahlwaaren benutzt; es soll deren Rosten verhindern. Hrn. W. R. Lake wurde folgendes Verfahren zur Darstellung von Graphitpapier patentirt [1]). Ungeleimtes Papier wird, wie bei der Darstellung von vegetabilischem Pergament, in eine Säurelösung getaucht, und wenn seine Oberfläche gelatinisirt erscheint, behende mit Graphit bestreut, sodann schnell mit Wasser, in welchem etwas Soda gelöst ist, gewaschen und sorgfältig getrocknet.

---

[1]) Lake, Dingl. pol. J. CCVII, 260.

Die Schwefelkohlenstoffindustrie.

Von Dr. O. Braun

in Berlin.

Da der Schwefelkohlenstoff ein in der Industrie verhältnissmässig neuer und im Vergleich zu seinen ausserordentlichen Eigenschaften noch wenig benutzter Körper ist, so mag es zweckmässig sein, hier auch den Anfang seiner industriellen Laufbahn kurz zu betrachten — wie das auch von A. W. Hofmann in seinem Berichte über die Londoner Ausstellung von 1862 (S. 91), geschehen ist — obgleich derselbe in eine Zeit fällt, welche eigentlich nicht im Kreise dieses Berichtes liegt.

Geschichte des Schwefelkohlenstoffs bis zum Jahre 1862.

Schon im vorigen Jahrhundert (1796) von Lampadius[1]) entdeckt und in seinen Haupteigenschaften erkannt, wurde der Schwefelkohlenstoff doch erst 1838 in grösserer Menge von Schrötter[2]) dargestellt. Obwohl der von Letzterem beschriebene Apparat — ein Cylinder von feuerfestem Thon zum Erhitzen der Holzkohle mit einer unten angebrachten Mündung zum Einfliessen des Schwefels und einer oben aufsitzenden Röhre zur Abführung der gebildeten Verbindung — nur etwa 20 Kg Schwefelkohlenstoff in 12 Stunden lieferte, so illustrirt er doch das Princip, welches sämmtlichen Vorrichtungen für die industrielle Gewinnung desselben zu Grunde liegt. Die viel verbreitete Ansicht, dass Deiss zuerst die Fabrikation desselben im Grossen betrieben habe, ist irrig.

Parkes[3]) hat am 27. Juni 1843 in England ein Patent erhalten auf die Benutzung des Schwefelkohlenstoffs zum Reinigen von Guttapercha und anderen Gummiarten und durch Jesse Fischer im Jahre 1844 „viele Tonnen" Schwefelkohlenstoff darstellen lassen; das Pfund kostete ihm 3 Pence.

Nach seinen eigenen Angaben hat Deiss[4]) sich erst seit 1848 mit der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs beschäftigt und erst 1855 ist es ihm gelungen, täglich 150 Kg[5]) darzustellen.

In England war man ihm also nahezu ein Jahrzehnd voraus; aber auch nicht einmal in Frankreich war er der Erste. Diese Ehre

[1]) Lampadius, Gehlen's N. Allg. Journ. d. Chem. 1796, II, 192. [2]) Schrötter, Buchner Repert. XV, 375; Ann. Chem. Pharm. XXXIX, 207. [3]) Alexander Parkes, Chem. News 1867, Nro. 394, 321; Wagn. Jahresber. 1867, 177. [4]) Deiss, Compt. rend. XLII, 207. [5]) Deiss, Wagn. Jahresber. 1856, 75.

gebührt nach Angaben Louis Dieulafait's[1]) Chaudelon und Perroncel[2]). Noch früher hat Marquardt[3]) in Bonn, nämlich seit 1850, die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs betrieben. Obgleich nun aber ferner Deiss auch das ihm noch ausserdem irrthümlich zugeschriebene Verdienst nicht hat, den Schwefelkohlenstoff zuerst zum Extrahiren überhaupt angewandt zu haben — denn vor ihm hat Ferrand[4]) (für Millon) am 17. Januar 1855 in Frankreich ein Verfahren patentirt erhalten, Gerüche aus Pflanzentheilen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff zu extrahiren — so ist trotz alledem Deiss ganz unzweifelhaft derjenige gewesen, welcher für die Entfaltung der Schwefelkohlenstoffindustrie am meisten gethan hat.

Um sich Absatz für seine Waare zu verschaffen (1856 konnte er bereits täglich 500 Kg darstellen), macht Deiss die weitgehendsten Vorschläge für die Verwerthung des Schwefelkohlenstoffs; er will ihn zum Extrahiren von Knochen, Oelsaaten, Wolle u. s. w. benutzen und schreitet auch gleich zur Verwirklichung dieser Pläne, indem er in Frankreich und England Patente nimmt.

1857 beginnt Seyfferth[5]) in Braunschweig sich mit der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs zu beschäftigen; er erhält in Bayern ein Patent auf Anwendung desselben, und versucht einige Jahre lang mit grossem Eifer, ihn zur Extraction von Oelfrüchten und selbst zum Betrieb von Dampfmaschinen zu benutzen. 1858 construiren Galy und Cazalat[6]) ihren Apparat zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs. 1859 fängt Bonière[7]) an, Gewürze, als Pfeffer und dergleichen, mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und beschreibt 1860 einen Apparat und ein Verfahren, den dazu nothwendigen Schwefelkohlenstoff vollständig zu reinigen. 1861 giebt Deiss die Beschreibung seines verbesserten Apparats zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs und eines anderen zur Extraction von Oelsaaten, der sich aber unbrauchbar erweist. 1862 erhält Löwenberg[8]) ein Patent in Hannover auf einen Extractionsapparat. In demselben Jahre endlich beschreibt Gélis[9]) eine Methode, Blutlaugensalz mittelst Schwefelkohlenstoff darzustellen, indem er letzteren durch Ammoniak zunächst in Schwefelcyanammonium[10]) überführt (vergl. auch den folgenden Artikel: Cyanverbindungen).

---

[1]) Louis Dieulafait, Monit. scientif. 1865, 298, welcher sich auf den weiter unten zu erwähnenden Process Deiss u. Deprat bezieht. [2]) Payen, Précis de Chim. Ind. 4 ed. 128. [3]) Marquardt, Dingl. pol. J. CXLIX, 316. [4]) Ferrand, Franz. Pat. 17. Jan. 1855. [5]) Seyfferth, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1857, 735; Hannov. Mitth. 1858, 25; Wagn. Jahresber. 1858, 128 u. 1860, 447. [6]) Galy u. Cazalat, Lond. Journ. of arts 1858, 216; Wagn. Jahresber. 1858, 138. [7]) Bonière, Gén. Ind. 1860, 174; Wagn. Jahresber. 1869, 175 u. 445. [8]) Löwenberg, Wagn. Jahresber. 1862, 519. [9]) Hofmann, Reports by the Juries, 1862, 62. [10]) Vergl. auch Millon, Wagn. Jahresber. 1864, 254 u. Wood, Deutsche Industriez. 1865, 428.

Mittheilungen über die Verwendung des Schwefelkohlenstoffs bei der Verarbeitung des Kautschuks sind gemacht worden: 1857 von Bacon[1]), welcher ein Verfahren angiebt, alte Kautschukgegenstände umzuarbeiten, durch Erweichen der etwas zerkleinerten Masse mit $^1/_{10}$ Schwefelkohlenstoff und dem $2^1/_2$fachen reinen Alkohols, während die Mittheilungen von Duvivier und Chaudet[2]), Burnitz[3]), Sautelet[4]), Haas[5]), Perra und Hougues[6]) und Bolley[7]) sich auf die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Verarbeitung des neuen Kautschuks beziehen. Eine eingehendere Erörterung dieser Mittheilungen gehört nicht in den Rahmen dieses Aufsatzes, da sie den Artikel Kautschuk näher berühren.

Stand der Schwefelkohlenstoffindustrie im Jahre 1862.

Darstellung. Zur Bereitung desselben benutzt man nur die schon von Lampadius angegebene Methode, Schwefeldampf durch glühende Kohle zu leiten; der Vorschlag R. Wagner's[8]), ihn durch Destillation von Schwefelmetallen mit Kohle zu gewinnen, ist im Grossen noch nicht zur Ausführung gekommen. Mit einziger Ausnahme des nachher zu betrachtenden Apparates von Galy und Cazalat haben alle beschriebenen Apparate grosse Aehnlichkeit mit einander. Sie bestehen sämmtlich aus einer senkrecht in einen Ofen eingemauerten Retorte, welche neben dem Deckel zwei Oeffnungen hat. Durch die eine Oeffnung geht ein gerades, an beiden Enden offenes Rohr bis fast auf den Boden der Retorte, in die andere ist ein Rohr eingesetzt, das nach einem Kühlapparat führt. Letzterer ist so eingerichtet, dass er durch darin erstarrenden Schwefel nicht verstopft wird und den stets auftretenden Gasen freien Abzug gestattet. Auch die Handhabung des Apparates ist bei allen dieselbe.

Nachdem die Retorte bis zum oberen Rande mit Holzkohle (oder Coke) angefüllt, der Deckel aufgesetzt, die Verbindung mit dem Kühlapparat hergestellt und durch das unter der Retorte entzündete Feuer die Kohle in derselben zum Glühen gekommen ist, wird durch das bis auf den Boden reichende Rohr Schwefel in Stücken eingeworfen. Das Rohr wird durch einen Stopfen von feuchtem Lehm oder dergleichen jedes Mal sofort geschlossen. Der auf dem glühendem Retortenboden schnell

---

1) Bacon, Wagn. Jahresber. 1857, 426. 2) Duvivier u. Chaudet, Wagn. Jahresber. 1858, 375. 3) Burnitz, Wagn. Jahresber. 1856, 370. 4) Sautelet, Wagn. Jahresber. 1856, 371. 5) Haas, Wagn. Jahresber. 1859, 584. 6) Perra u. Hougues, Wagn. Jahresber. 1859, 584. 7) Bolley, Wagn. Jahresber. 1860, 552. 8) Dieser Reaction verdankt der in dem Leuchtgas vorkommende Schwefelkohlenstoff seinen Ursprung. Ueber Versuche, diesen unwillkommenen Bestandtheil aus dem Leuchtgas zu entfernen, vergl. Laming, Wagn. Jahresber. 1856, 658; J. Leigh, Journ. f. Gasbel. 186, 288; Thompson, Lond. Journ of Arts 1865, 210; V. Harcourt, Nature 1872, VI, Nro. 131; Evans, Ber. Chem. Ges. 1872, 229.

verdampfende Schwefel verbindet sich, die glühende Kohle von unten nach oben durchstreichend, mit Kohlenstoff und wird im Kühlapparat zu flüssigem Schwefelkohlenstoff verdichtet. Der Betrieb ist continuirlich; das Zuschütten des Schwefels findet ungefähr alle 10 Minuten statt, das der Kohle alle 12 bis 24 Stunden.

Nur Deiss[1]) hat 1861 durch Anbringen eines Rostes, auf etwa $^1/_4$ der Höhe, in der Retorte unten einen freien Raum geschaffen zur Ansammlung der Rückstände von Kohle und Schwefel, ähnlich dem Aschenraume eines gewöhnlichen Ofens.

Der grösste Uebelstand bei der Fabrikation ist das so oft nöthig werdende gänzliche Entleeren der Retorte, um die Rückstände von Kohle und Schwefel zu entfernen. Dies ist nicht nur eine sehr unangenehme Arbeit, bei welcher die Arbeiter sehr der Hitze und den Dämpfen des brennenden Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt sind, sondern verursacht auch erheblichen Material- und Zeitverlust.

Ueberdies war an manchen Orten die Belästigung der Nachbarschaft durch die entweichenden Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase sehr störend.

Der Galy, Cazalat und Huillard[2]) in England patentirte Apparat zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs besteht gleich dem Wasserstoffgasapparat von Fages[3]) in Limoux aus einer Retorte, in welcher durch Verbrennung eines Theilès der Kohle der Rest derselben zum Glühen kommt.

Der grosse cylindrische Ofen ist durch einen doppelten Rost von feuerfestem Thon in zwei ziemlich gleich grosse Abtheilungen geschieden. Die obere Abtheilung läuft in einen kurzen Schornstein aus, welcher durch eine Klappe geschlossen werden kann. Um den Schornstein liegt ein ringförmiges eisernes Gefäss, aus welchem durch einen Hahn der zu verarbeitende Schwefel flüssig in den oberen Theil des Ofens gelassen wird.

Der untere Theil des Ofens kann durch ein Rohr in der Nähe des Bodens mit einem Kühlapparat in Verbindung gesetzt werden. Ausserdem hat er eine verschliessbare Oeffnung, durch welche er mit Coke gefüllt wird, und eine zweite dicht über dem Boden zum Lufteinlassen.

Die Arbeit damit geschieht in folgender Weise: Nachdem man in dem unteren Raume ein Cokefeuer entzündet hat, wird derselbe ganz mit Coke gefüllt und bei geöffneter Klappe des Schornsteins und unterbrochener Verbindung mit dem Kühlapparat das Feuer so lange erhalten, bis der ganze Inhalt des Ofens hellroth glüht und der Schwefel im ringförmigen Gefässe geschmolzen ist. Dann schliesst man die Schornsteinklappe, sperrt den Zutritt der Luft zu dem Coke ab, ver-

[1]) Deiss, Wagn. Jahresber. 1861, 162. [2]) Patent Nro. 2085, Juli 1857 in Wagn. Jahresber. 1858, 138. [3]) Bolley, Handb. d. chem. Technologie: Das Beleuchtungswesen, 282.

bindet den unteren Raum mit der Kühlung und lässt Schwefel auf den glühenden Doppelrost fliessen. Der sehr rasch verdampfende Schwefel durchdringt den glühenden Coke von oben nach unten und entweicht als Schwefelkohlenstoff nach dem Kühlapparat.

Nach einiger Zeit sinkt die Temperatur des Coke so viel, dass sich kein Schwefelkohlenstoff mehr bildet, dann wird der Zufluss des Schwefels und die Verbindung mit dem Kühlapparat unterbrochen, die Schornsteinklappe und der Luftzutritt zu dem Coke dagegen geöffnet. Der dann in der Retorte befindliche Schwefelkohlenstoff und Schwefel verbrennt, ein Antheil des Coke ebenfalls, der Ofen erhitzt sich wieder, es wird neuer Schwefel in das ringförmige Gefäss eingetragen, Coke nachgeworfen und das Spiel beginnt von Neuem.

Dieser Apparat würde jedenfalls ganz vorzüglich sein, wenn durch die Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff Wärme frei würde. Leider ist es aber umgekehrt, es wird Wärme [1]) gebunden, so dass es zu oft nöthig wird, den Luftzutritt zu erneuern. Bei jedem Wechsel geht nun, wenn auch gefährliche Explosionen nicht vorkommen, da der Schwefelkohlenstoffdampf hierbei sich sofort, ehe eine schädliche Mischung mit Luft stattfinden kann, entzündet, eine erhebliche Menge Schwefel verloren oder wird doch nur als Brennmaterial verwendet. Daher mag es kommen, dass der Apparat trotz der Vortheile, die er den anderen gegenüber hat, für diesen Zweck keine Verbreitung gefunden hat. Dass er sich zur Darstellung von Knochenkohle [2]), wozu ihn die Patentinhaber ebenfalls empfehlen, besser eigne, wagt Verfasser zu bezweifeln.

Kehren wir nun zum ursprünglichen Apparat zurück und sehen wir, wie man ihn verbessert hat und was er noch zu wünschen übrig lässt. Ohne Zweifel sind im Anfang die thönernen Retorten nur deshalb angewandt worden, weil man die zur Bildung des Schwefelkohlenstoffs nöthige Temperatur überschätzte. Die gusseisernen Retorten von 50 bis 75 mm Wandstärke, welche man jetzt wohl überall anwendet, halten, wenn sie zweckmässig eingemauert sind, so dass sie nicht zu heiss werden können, mehrere Monate, so dass man aus einer Retorte, welche 1000 bis 2000 Kg schwer ist, 20 000 Kg und mehr Schwefelkohlenstoff bereiten kann. Dabei verwandelt sich die Retorte unter erheblicher Vergrösserung des Volumens fast ganz in ein in verdünnter Säure sehr schwer lösliches Schwefeleisen. Bei unzweckmässiger Einmauerung oder schlechter Qualität des Eisens kann aber eine Retorte auch schon in wenigen Tagen unbrauchbar werden.

Grösse, Form und Anzahl der Retorten hat man vielfach verändert; man hat Retorten bis zu 1 m Durchmesser und über 2 m Höhe angewandt und deren 1 bis 4 in einen Ofen eingemauert, aber soviel

---

1) Berthelot, Wagn. Jahresber. 1869, 172; Compt. rend. LXVII, 1251.
2) Wagn. Jahresber. 1858, 331.

Verfasser hat in Erfahrung bringen können, stets senkrecht. Geneigt liegende möchten auch zweckmässig sein, horizontale ganz unbrauchbar. Der Durchmesser derselben darf nicht zu gross sein, 0·4 m nicht erheblich übersteigen, weil man sonst die Temperatur am Umfang bis zu schädlicher Höhe steigern muss, um sie im Mittelpunkte hoch genug zu haben; deshalb erscheinen elliptische zweckmässig, wie solche schon Gérard[1]) in Grenelle 1859 beschrieben hat.

Ein erheblicher Fortschritt war es, den Schwefel nicht mehr starr oder flüssig, sondern als Dampf in die Retorte zu der Kohle treten zu lassen, weil man so im Stande ist, einen weniger reinen Schwefel anzuwenden.

Versuche, mit dem Vortheil der eisernen Retorte die Vortheile der gewöhnlichen thönernen Gasretorte zu verbinden, indem man eine eiserne Retorte innen und aussen mit Thon futterte, haben kein gutes Resultat ergeben. Verfasser hält das auch für unmöglich. Weil sich durch die Verwandlung des Eisens in Schwefeleisen das Volumen desselben sehr erheblich vergrössert, so wird, selbst wenn es gelänge eine Thonmasse herzustellen, welche beim Anheizen nicht schon reisst, dies doch unfehlbar schon nach kurzem Betriebe geschehen.

Vielleicht würden gusseiserne emaillirte Retorten dauerhaft sein. Die jetzige Bereitungsweise ist überhaupt noch vieler Verbesserungen sehr bedürftig, sowohl was Ausbeute, Brennmaterialconsum, Abnutzung der Apparate als auch Belästigung der Arbeiter durch Dämpfe und Hitze angeht.

Da Holzkohle und Coke nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen, sondern ausser den Aschenbestandtheilen namentlich Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so entstehen noch andere Verbindungen, z. B. Schwefelwasserstoff, welcher nicht nur die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff dadurch verringert, dass er selbst Schwefel enthält, sondern auch noch dadurch, dass er aus dem Kühlapparat gesättigt mit Schwefelkohlenstoffdampf entweicht. Diese Gasmischung ist höchst übelriechend und belästigend für die Arbeiter und die Nachbarschaft. Der von Deiss[2]) gemachte Vorschlag, diesen Schwefelwasserstoff durch Kalkhydrat zu absorbiren, hat nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

Ausser Schwefelwasserstoff bilden sich noch andere flüchtige Körper, auf welche das für diesen Gesagte grösstentheils mit zutrifft. Ein Theil dieser Gase löst sich in dem condensirten Schwefelkohlenstoff auf und ertheilt ihm einen höchst widerwärtigen Geruch.

Die Menge der Gase nimmt mit dem Gehalt der Kohle an Wasserstoff und Sauerstoff und an Feuchtigkeit sehr zu, es ist deshalb vortheilhaft die Kohle unmittelbar vor dem Einfüllen in die Retorte

---

[1]) Gérard, *Précis de Chimie Industr. par A. Payen.* 4. Aufl. Paris 1859, 128. [2]) Deiss, Bull. Soc. d'Encour. 1863, 717.

auszuglühen oder, wenn dies früher geschehen ist, sie doch in vollkommen geschlossenen Gefässen erkalten zu lassen.

Kurz zusammengefasst kommt es also bei der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs darauf an, eine dichte, also jetzt gusseiserne, Retorte mit recht reiner, d. h. höchst kohlenstoffreicher Holzkohle, oder mit Coke, möglichst gefüllt [1]), sehr gleichmässig bei mittlerer Rothgluth [2]) zu erhalten und die Dämpfe von trockenem Schwefel zu der Kohle treten zu lassen und rechtzeitig die Rückstände der Kohle und des Schwefels aus dem Apparat zu entfernen.

Reinigung. Der so gewonnene Schwefelkohlenstoff, sogenannter roher, findet als solcher keine Anwendung. Er enthält ausser 10 p. C. — oft noch mehr — freien Schwefels Schwefelwasserstoff und jedenfalls noch mehrere Körper, Verbindungen von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff, welche verdienten genau untersucht zu werden. Ohne Annahme solcher Körper wäre die sehr bedeutende Gasentwickelung und der bis 25 p. C. betragende Verlust beim Destilliren des rohen Productes nicht zu erklären.

Durch Destillation allein, selbst wenn man sie 20 Mal wiederholt, erhält man kein reines Product. Als daher Bonière [3]) zur Bereitung von Extracten aus Gewürzen wirklich reinen Schwefelkohlenstoff oder doch solchen, der ohne Rückstand verdampft, nöthig hatte, construirte er einen Rectificationsapparat, in welchem der Schwefelkohlenstoffdampf nach einander Lösungen von Kaliumhydrat und Eisenoxydul- und Kupfersalzen durchstreichen musste.

Seyfferth [4]) erreichte auf Kosten der Quantität ein sehr gutes Product, indem er den Schwefelkohlenstoffdampf durch einen Regen frischen kalten Wassers niederschlug.

Deiss [5]) wendet zu demselben Zwecke Destillation mit Natriumhydrat, Chlorwasser und Chlorkalklösung an. Sidot [6]) empfiehlt Schütteln des rectificirten Schwefelkohlenstoffs mit reinem Quecksilber; Cloëz [7]) Schütteln mit $1/2$ p. C. Sublimat und Destilliren mit 2 p. C. farblosen Fettes. Millon endlich, nach einem Berichte von A. Commaille [8]), erstrebt die Reinigung durch Destillation des Schwefelkohlenstoffs mit Kalkhydrat und Aufbewahren über Kupferdrehspänen, ein Verfahren, welches indessen Wittstein [9]) keine befriedigende Ergebnisse lieferte.

Sehr reinen Schwefelkohlenstoff erlangt man durch vielfach wiederholtes Abdestilliren aus reinem Oel; so lange die Reinigung noch nicht vollständig ist, nimmt das Oel einen sehr widerwärtigen Geruch an und wird schwefelhaltig. Dadurch ist auch der Schwefelkohlenstoff

---

[1]) Vergl. Stein, Pol. Centralbl. 1869, 392. [2]) Vergl. Sidot, Compt. rend. LXIX, 1303. [3]) Bonière, Wagn. Jahresber. 1860, 446. [4]) Seyfferth, Wagn. Jahresber. 1858, 138. [5]) Deiss, Wagn. Jahresber. 1861, 162. [6]) Sidot, Wagn. Jahresber. 1870, 171; Compt. rend. LXIX, 1305. [7]) Cloëz Compt. rend. LXIX, 1356. [8]) Commaille, Monit. scientif 1868, 601 [9]) Wittstein, Pol. Centralbl. 1869, 758.

in viel schlimmeren Ruf gekommen als er verdient. Reiner Schwefelkohlenstoff lässt sich aus dem Oel vollständig wieder austreiben.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs, welche hauptsächlich bei seiner Anwendung in Betracht kommen, sind: sein Lösungsvermögen für Oele, Fette, Harze, Theer, Schwefel, Phosphor etc., seine Schwerlöslichkeit in Wasser (die von Sestini[1]) zu $^1/_{100}$ bestimmt worden ist, bisher für viel geringer gegolten hat), sein hohes Volumgewicht von 1·268, sein niedriger Siedepunkt (46° C.), das hohe Volumgewicht seines Dampfes (38 auf Wasserstoff bezogen), seine niedrige Entzündungstemperatur (die der Verfasser bei 170° C. fand, welche aber wahrscheinlich unter gewissen Umständen noch niedriger liegt), und endlich seine Wirkung auf den thierischen Organismus. Hinsichtlich der letzteren sind sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Während Richter[2]) nach seinen Erfahrungen den schädlichen Einfluss des Schwefelkohlenstoffdampfes auf die Gesundheit gering anschlägt, ist derselbe von anderer Seite auf das Entschiedenste empfunden worden. Bei den Meisten, welche längere Zeit in einer Schwefelkohlenstoff enthaltenden Atmosphäre athmen, stellen sich Kopfweh, Erbrechen, Gliederschmerzen, zumal in den Beinen, und schliesslich eine Abschwächung aller Körper- und Geisteskräfte, namentlich des Gedächtnisses ein. Diese Erscheinungen steigern sich mit der Dauer der Zeit des Athmens und man hat namentlich die Beobachtung gemacht, dass Personen, welche einmal an den Wirkungen des Schwefelkohlenstoffs gelitten haben, eine grosse Empfindlichkeit gegen denselben behalten und an einer eigenthümlichen Körperstimmung, zumal der unteren Extremitäten, die Gegenwart minimaler Quantitäten Schwefelkohlenstoff erkennen, noch ehe sie durch den Geruchssinn auf denselben aufmerksam geworden sind. Als Gegenmittel sind primäres Natrium- sowie Eisencarbonat in Lösung vorgeschlagen worden, allein es braucht kaum erwähnt zu werden, dass eine Sicherung der Gesundheit nur durch die Construction vollkommen luftdichter Apparate und endlich durch gute Ventilation der Werkstätten, in denen Schwefelkohlenstoff verarbeitet wird, zu erreichen ist.

Anwendungen. Die zum Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff beschriebenen und patentirten Apparate lassen sich in zwei Classen eintheilen, je nachdem sie

a. mit dem Streben nach Einfachheit, und
b. mit dem Streben nach Vollkommenheit gebaut sind.

Obgleich das Verfahren unter allen Umständen in den Hauptoperationen dasselbe ist: Verdrängen des Oeles durch Schwefelkohlen-

[1]) Sestini, Ber. chem. Ges. 1872, 288; Wagn. Jahresber. 1872, 254.
[2]) Richter, Deutsche Industriez. 1866, 327.

stoff bis zur Erschöpfung, und Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Oel sowohl als aus dem Rückstande des fettenthaltenden Rohmaterials durch Destillation, so unterscheiden sich die im Ganzen einfachen Apparate doch sehr erheblich von einander.

Das Verdrängen des Oeles kann von Unten nach Oben geschehen (Deiss), oder umgekehrt von Oben nach Unten (Deprat [1]); die Bewegung des Schwefelkohlenstoffs aus einem niederen Gefässe in ein höher stehendes kann durch directes Pumpen geschehen, wie bei Heyl, oder durch Heben des niederen Gefässes über das andere, wie zuerst bei Deiss, oder durch Wasserdruck, wie bei Löwenberg, oder durch Luftverdünnung, wie bei dem Verfasser, oder auch durch Condensiren in dem höchsten Gefässe, so dass er als Flüssigkeit nur abwärts zu gehen hat, eine Einrichtung, welche ebenfalls bei dem Verfasser getroffen ist.

Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem extrahirten Rückstande kann geschehen mit Wasserdampf von Oben oder von Unten, mit heisser Luft oder auch mit einem Gemisch von Wasserdampf und Luft. Mit kochendem Wasser, wie Manche versucht haben, ist es ganz unmöglich, trotz der grossen Temperaturdifferenz zwischen den Siedepunkten des Schwefelkohlenstoffs und des Wassers.

Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus der Oellösung geschicht ohne Ausnahme zuerst mit indirectem Dampf, d. h. durch doppelten Boden oder Schlange, zuletzt mit directem Dampf.

Das Verfahren Lunge's [2]), den Schwefelkohlenstoff dampfförmig in die zu extrahirende Substanz einzubringen, hat zu keinen Ergebnissen geführt, da der von ihm vorgeschlagene Apparat nicht brauchbar ist, und es müssen sich erhebliche Bedenken gegen die Weisheit des preussischen Patentgesetzes erheben, wenn man erfährt, dass derselbe gleichwohl der Einzige ist, welcher in Preussen Patent erhalten hat.

Der Apparat von Löwenberg [3]) ist in hohem Grade complicirt; der Verfasser bedauert auf eine specielle Beschreibung desselben nicht eingehen zu können, da dieselbe ohne Zeichnungen nicht verständlich sein würde.

Während Deiss' Apparat aus nur einem Extractionsgefäss, einem Reservoir und einem Destillirgefäss mit einer Kühlung besteht, bringt Löwenberg nicht weniger als acht Extractionsgefässe, acht verschiedene andere Gefässe, 2 Kühlschlangen, einen Gasometer und zur Bewegung des Schwefelkohlenstoffs zwei Luftpumpen und eine Druckpumpe in Anwendung. Die ungeheure Mühe und die bedeutenden Kosten, welche auf diesen in Hannover patentirten Apparat verwendet wurden, haben keinen Erfolg gehabt und konnten auch keinen haben,. nur deshalb,

[1]) Deprat, Monit. scientif. 1865, 298. [2]) Lunge, Breslauer Gewerbebl. 1863, Nro. 24; Dingl. pol. J. CLXX, 378; Pol. Centralbl. 1864, 124; Wagn. Jahresber. 1863, 555. [3]) Löwenberg, Mittheil. d. Gewerbevereins in Hannover, 1862, 932; Pol. Centralbl. 1862, 933; Wagn. Jahresber. 1862, 519.

weil Löwenberg das Dampfrohr am Boden der Extractionsgefässe münden liess. Das Erwärmen der Gefässe von aussen ist fast ganz ohne Wirkung, weil Saatrückstände, Wolle und dergleichen sehr schlechte Wärmeleiter sind, und die Luftpumpe konnte deshalb auch Nichts nützen. Es kochte wohl der Schwefelkohlenstoff auch im Innersten der ganzen Masse, wenn die Luftpumpe anfing zu wirken, dadurch fiel aber die Temperatur im Innern schnell unter den Gefrierpunkt. Verfasser hat diesen Versuch im Grossen angestellt. Nachdem die Luftpumpe ungefähr eine Stunde im Gang gewesen, fand er die Wolle im Kessel zu einem grossen Klumpen zusammengefroren. Der Versuch verlief in der That genau der Theorie entsprechend.

Um den Schwefelkohlenstoff aus einem Gefäss, welches etwa 250 Kg Raps enthielt, vollständig auszutreiben, genügten Löwenberg 12, ja 24 Stunden nicht. Schon nach zwei Stunden ist aber der Rückstand als Viehfutter unbrauchbar.

Die grosse Anzahl der Gefässe erlaubte Löwenberg nur ganz concentrirte Oellösungen zu destilliren und alle verschiedenen Operationen gleichzeitig vorzunehmen; der Gasometer diente dazu die aus einem Gefäss ausgepumpte schwefelkohlenstoffhaltige Luft aufzunehmen, um sie später wieder in dasselbe oder ein anderes Gefäss treten zu lassen, je nach Bedarf. Dass es möglich ist, diesen Zweck auch ohne Gasometer zu erreichen, werden wir sogleich sehen.

Um dieselbe Zeit (1862) begann Verfasser die Extraction, zuerst von fettigen Wollabfällen. Er legte den Hauptwerth auf rationelle Arbeit und trachtete erst, nachdem er das Ziel mit complicirten Apparaten erreicht hatte, nach Vereinfachung derselben. Die Schwierigkeit der Extraction besteht hauptsächlich darin, den Schwefelkohlenstoff, welcher die Abfälle benetzt, wenn das Oel entfernt ist, wiederzugewinnen, ohne die Wolle zu gefährden. Heisse trockene Luft macht die Wolle hart und spröde, Dampf verfilzt, aber heisse Luft, wenn sie feucht ist, schadet der Wolle, namentlich gefärbter, nicht. Der Verfasser wandte deshalb eine Mischung von Dampf und Luft an, wodurch ein sehr befriedigendes Resultat erzielt wurde. Natürlich liess er Dampf und Luft am oberen Ende des Kessels in die Wolle eintreten, so dass der specifisch schwere Schwefelkohlenstoff nach unten zur Kühlung entweichen konnte und ein Extractionsgefäss von circa 1 m Höhe in 30 Minuten von Schwefelkohlenstoff befreit war.

Ausserdem ist es dem Verfasser gelungen, das Verfahren soweit zu verbessern, dass gar keine mit Schwefelkohlenstoff beladene Luft mehr entweicht, so dass der Verbrauch von Schwefelkohlenstoff ein sehr geringer ist (auf 100 Kg Wollabfälle 0·25 Kg). Dieses Verfahren, den Schwefelkohlenstoff aus der Luft wiederzugewinnen, hat er auch in anderen Fabriken mit Vortheil eingeführt.

Mit denselben Apparaten hat Verfasser Putzlappen, Raps und Palmkerne extrahirt, versuchsweise auch rohe Wolle, Garn, Ricinussamen, Cocosnüsse, Knochen und noch andere Substanzen.

Bei der sonst üblichen Art, die fettigen Wollabfälle und Putzlappen zu reinigen, wonach sie mit Seife, oder Soda, oder Ammoniak, oder Walkerde gewaschen werden, geht der gesammte Fettgehalt, welcher 25 bis 50 p. C. beträgt, verloren und die sehr unreinen Waschwasser verderben die Bäche und Flüsse; es wäre also auch im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege, wenn die Extraction allgemein eingeführt würde.

In das Jahr 1863 fallen ausserdem die Beschreibungen der Apparate von Bonière[1]) zur Extraction von Olivenpresslingen, sowie des oben besprochenen Apparats von Lunge, der Bericht über Heyl's[2]) Extraction von Rüböl in Stargard und der Bericht Payen's über den Apparat von Moison zur Extraction von Wolle. Der Apparat von Moison[3]) erscheint als eine Nachbildung eines solchen von Deiss[4]). Ein einziges Extractionsgefäss extrahirt von Unten nach Oben; der in der Wolle hängende Schwefelkohlenstoff wird mit warmer Luft abgetrieben. Die so behandelte Wolle wird aber hart und gelb. Daran ist indessen der Schwefelkohlenstoff nur zum Theil schuld, denn Schafwolle wird auch ohne Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vollständig verdorben, wenn sie stundenlang heisser trockner Luft — Moison wendet sie von 70 bis 80^0 an — ausgesetzt wird[5]).

Auf andere Körper, wie Knochen z. B., welche solche Procedur ertragen können, ist das Verfahren wohl eher anwendbar, aber immer kostspielig, da man wegen der geringen Volumwärme der Luft sehr grosse Mengen derselben anwenden muss. Steigert man die Temperatur der Luft über 100^0, so ist die Sache sehr feuergefährlich. Obgleich, wie bemerkt, nach des Verf. Versuchen die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes in Glasgefässen bei 170^0 C. liegt, so erfolgte doch bei gänzlicher Abwesenheit von Feuchtigkeit in den nur auf 130^0 erwärmten Körpern Selbstentzündung, als er im Grossen versuchte, eine Art Palmkerne, welche nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht extrahirt werden konnten, nach dem Verfahren von Deiss zu behandeln.

Im Jahre 1864 erstattete Barreswil einen günstigen Bericht

---

[1]) Bonière, Génie industriel, Mai 1863, 259; Dingl. pol. J. CLIX, 69; Wagn. Jahresber. 1863, 562. [2]) Heyl, Polyt. Centratbl. 1864, 414. [3]) Payen, Annales du Conservatoire des arts et métiers III, 55; Dingl. pol. J. CLXX, 290; Chem. Centralbl. 1864, 330. [4]) Deiss, Wagn. Jahresber. 1857, 108. [5]) Die Angabe von E. Jacobson (Industriebl. 1867, 77), dass in Belgien die Entfettung ordinärer überseeischer Wolle mittelst Schwefelkohlenstoff allgemein ausgeführt werde, beruht unzweifelhaft auf einem Irrthum. Eine Fabrik zu Elbeuf, welche nach dem oben beschriebenen Verfahren von Moison arbeitete, musste nach 18 Monaten den Betrieb einstellen. Vergl. briefl. Mittheil. von Hartmann an Wagner, Wagn. Jahresber. 1860, 617.

über Piver's Anwendung von Millon's Verfahren, den Duft der Blumen mittelst Schwefelkohlenstoff zu extrahiren [1]).

Im Jahre 1865 strengte Deiss [2]) einen Process an gegen Deprat, welcher trotz Deiss' Patent die Extraction von Olivenpresslingen begonnen hatte. Deiss verlor bei dem Gerichte in Aix; er wurde abgewiesen, weil das Gericht Deprat's Behauptungen gelten liess, dass sein Apparat verschieden von dem Deiss'schen sei, dass Deiss seinen eigenen Apparat nicht einmal selbst erfunden habe, sondern dass ein solcher schon 1850 von Payen öffentlich beschrieben worden sei. Trotz der für Deiss günstigen Zeugnisse von Barral, Dumas und Payen [3]), welche ihn für den intellectuellen Urheber der Schwefelkohlenindustrie erklärten, wurde 1856 in Toulon in zweiter Instanz das Urtheil des Gerichtshofs in Aix bestätigt und Deiss hat seitdem aufgehört für Frankreich monopolisirt zu sein.

In Deutschland hat in den letzten zehn Jahren Heyl in Berlin sich am meisten um die Verbreitung der Extraction mit Schwefelkohlenstoff bemüht; ausser seiner eigenen Fabrik in Berlin hat er noch vier Fabriken auswärts eingerichtet, welche von Anderen betrieben werden.

Heyl's Apparat, welcher wie der Löwenberg'sche ziemlich complicirt ist, hat acht Extractionsgefässe von Gusseisen. Dieselben sind zum Zwecke des Entleerens zum Kippen eingerichtet. Weil dabei sämmtliche Rohre abgeschraubt werden müssen, so ist es, da die Rohre im Innern stets mit Schwefelkohlenstoff benetzt sind, nicht zu vermeiden, dass die damit betrauten Arbeiter fortwährend dem Einathmen geringer Mengen von Schwefelkohlenstoffdampf ausgesetzt sind. Auch der Verschluss der Gefässe lässt Vieles zu wünschen übrig. Die Deckel der Extractionsgefässe werden nämlich durch 12 Klammerschrauben aufgepresst, welche eine zwischen den Metallflächen liegende Hanfflechte zusammendrücken; auf diese Weise sind die Gefässe wohl dicht für Wasserdampf, aber durchaus nicht für Schwefelkohlenstoff und Luft. Damit nun die Luft in der Fabrik nicht allzu sehr mit Schwefelkohlenstoffdampf beladen wird, ist ein am höchsten Punkte des Deckels befindlicher Hahn, welcher mit einem ins Freie führenden Rohre verbunden ist, stets offen, so dass im Gefäss nicht der geringste Druck entstehen kann. Dieser Lufthahn wird nur geschlossen während des Abtreibens des betreffenden Extractionsgefässes. Dass dadurch ein erheblicher Verlust an Schwefelkohlenstoff entsteht, giebt sich an der Mündung des Rohres direct zu erkennen.

Die Extraction selbst geschieht rationell in der Art, dass der Schwefelkohlenstoff in ein Extractionsgefäss unten eintritt, nachdem

[1]) Barreswil, Ann. du Cons. des arts et métiers IV, 273. [2]) Dieulafait, Monit. scientif. 1865, 298; Wagn. Jahresber. 1865, 559. [3]) Monit. scientif. 1866, 329; Wagn. Jahresber. 1866, 486.

er die Saat durchströmt hat, oben abfliesst, um in das folgende Extractionsgefäss unten einzudringen und so weiter. Aus dem letzten fliesst eine sehr concentrirte Oellösung ab. Da die Gefässe indessen wegen des mangelhaften Deckelverschlusses keinen Druck vertragen, so geht die Bewegung der Flüssigkeit sehr langsam von Statten und bei der geringsten Stockung fliesst ein Gefäss über. Um das zu vermeiden, ist sehr viel Aufmerksamkeit nothwendig.

In Deutschland wurde der Schwefelkohlenstoff früher vorzugsweise zur Extraction des Rapses benutzt. Im Jahre 1868 hat sich der Verfasser mit Versuchen im Grossen beschäftigt, die Pressrückstände einer Oelfabrik, welche Palmkerne verarbeitete, zu extrahiren. Diese Rückstände enthielten noch 25 p. C. Oel, so dass diese Fabrikation eine lohnende zu werden versprach.

Gleich beim Beginn der Arbeit stellte sich heraus, dass der grösste Werth auf die Art der Zerkleinerung zu legen ist. Die Früchte dürfen nicht, wie dies zum Pressen am vortheilhaftesten ist, in einen mehlartigen Zustand gebracht werden, sondern am besten in einen wolligen, so dass die ursprüngliche Structur möglichst zerstört, aber der Zusammenhang der Theile nicht ganz aufgehoben ist, damit sowohl der Schwefelkohlenstoff als auch der Dampf überall durchdringen kann. Mehl lässt wohl den Schwefelkohlenstoff durch, aber nachher keinen Dampf.

Bei Raps, Rübsen und dergleichen kleinen Samen gelingt dies mittelst einfachen Passirens durch eine Quetsche, wie sie in jeder Oelmühle vorhanden ist, bei Palmkernen stösst man indessen auf grössere Schwierigkeiten. Früher liess man die Kerne vier Zerkleinerungsmaschinen hinter einander durchlaufen: zuerst ein sehr grob geriffeltes Walzwerk, dann eine excentrische Mühle, dann noch zwei Paar Quetschwalzen; aber selbst das so mühevoll gewonnene Schrot ist nicht von der besten Beschaffenheit, es enthält einerseits zu viel Mehl, andererseits fast 10 p. C. Stückchen [1]), welche, da ihre Structur unverändert ist, das Fett nur schwierig abgeben und deshalb ein langsames Extrahiren bedingen.

Neuerdings erlangt Verfasser ein ganz vorzügliches, wolliges Schrot mit Hülfe von nur zwei Walzwerken, welche er jedoch zu diesem Zwecke besonders construirt hat, und mit denen er in zehn Stunden über 5000 Kg Kerne zerkleinert.

Schliesslich sei es noch gestattet, die Extractionsvorrichtungen etwas eingehender zu beschreiben, welche Verfasser — in der Fabrik der Gebr. Braun, Moabit bei Berlin — anwendet, um in 12 Arbeitsstunden 5000 Kg Palmkerne zu extrahiren. Dieselben bestehen aus: 1) einem liegenden cylindrischen Reservoir, welches das ganze in Arbeit

---

[1]) Diese Stückchen werden zum Verfälschen des Pfeffers und anderer Gewürze benutzt, deren Structur sie täuschend wiedergeben.

befindliche Quantum Schwefelkohlenstoff, das höchstens 10 000 Kg beträgt, aufnehmen kann, 2)3)4)5) vier Gefässen von ähnlicher Form und zusammen von dem Inhalte des Reservoirs 1), 6)7) zwei Destillirgefässen, jedes mit einer Kühlschlange, 8) einer Luftpumpe, 9) 10) 11)12)13)14) sechs Extractionsgefässen (aufrechtstehenden Cylindern). Ein Gasometer ist nicht vorhanden.

Sämmtliche Gefässe sind von Eisenblech dicht genietet und luftdicht verschlossen. Die Extractionsgefässe sind 1·1 m hoch, 0·7 m weit und fassen jedes 250 Kg gequetschte Saat in festgestampftem Zustande.

Die Extractionsgefässe werden, abweichend von denen anderer Fabriken, in der Weise entleert, dass der untere Siebboden an einer daran befindlichen Stange mit Hilfe einer fahrbaren Winde mit dem ganzen Inhalte gehoben wird. Diese Entleerungsmethode ist weitaus die schnellste und bequemste, die Operation dauert nur zwei Minuten. Ausserdem sind die Extractionsgefässe dadurch bemerkenswerth, dass der Deckel durch nur Eine Schraube aufgedrückt wird (und doch luftdicht schliesst), wodurch es möglich wird, in weniger als einer Minute den Deckel zu öffnen und zu schliessen.

Alle Gefässe sind durch Hähne und feste Röhren unter einander verbunden. Die Extractionsgefässe, die Destillirgefässe und die Kühlschlangen stehen zu ebener Erde, drei der kleineren Reservoire liegen etwa 1 m tiefer, das vierte 3 m höher. Das grosse Reservoir liegt tiefer als die drei kleineren. Die Bewegung der Flüssigkeiten wird durch die Luftpumpe vermittelt, indem jedes Gefäss mit der Saug- und der Druckseite derselben verbunden werden kann.

Der Gang der Arbeit ist nun folgender:

Beim Beginn ist aller Schwefelkohlenstoff im grossen Reservoir (1). Nachdem die Extractionsgefässe (9, 10, 11, 12, 13, 14) mit Saat gefüllt sind, wird die Luft aus dem hochliegenden Reservoir (2) in das grosse Reservoir (1) gepumpt, so dass bei geöffnetem Hahn sich das obere (2) mit Schwefelkohlenstoff füllt. Alsdann wird die Luft aus den ersten vier Extractionsgefässen (9, 10, 11, 12) und dem ersten (3) der drei kleinen unteren Reservoire in das grosse (1) und das obere (2) gepumpt; man lässt den Schwefelkohlenstoff aus dem oberen (2) in das erste Extractionsgefäss (9) am Boden eintreten und wenn dies voll ist überfliessen nach dem Boden des zweiten (10), das zweite (10) überfliessen nach dem Boden des dritten (11), das dritte (11) überfliessen nach dem Boden des vierten (12) und das vierte (12) endlich überfliessen nach dem ersten kleinen unteren Reservoir (3). Ehe dieses Ueberfliessen nach dem Reservoir (3) stattfindet, ist aber das obere kleine Reservoir (2) leer geworden und muss, wie beim Beginn der Arbeit, aus dem grossen (1) gefüllt werden. Ist dieses geschehen, so lässt man den Schwefelkohlenstoff auf dem beschriebenen Wege weiter fliessen, bis eine aus dem

ersten Extractionsgefäss (9) oben genommene Probe Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand verdampft. Alsdann unterbricht man den Zufluss des Schwefelkohlenstoffs zu (9) und den Abfluss von (12) nach (3) und stellt die Hähne so, dass der Schwefelkohlenstoff von (2) nach (10) unten, von (10) oben nach (11) unten, von (11) oben nach (12) unten, von (12) oben nach (13) unten und von (13) oben nach (3) fliesst. Zu gleicher Zeit wird das zweite kleinere untere Reservoir (4) und durch die eine Schlange das zweite Destillirgefäss (7) luftleer gemacht und mit einem unten an (9) angebrachten Hahne verbunden und ein oben an (9) befindlicher Dampfhahn langsam geöffnet. Der Dampf treibt den fast reinen Schwefelkohlenstoff vor sich her nach (6), wo er sich zuerst sammelt und durch den nachher immer wärmer kommenden Dampf destillirt und so nach (4) getrieben wird. In 40 Minuten ist bei der angegebenen Einrichtung jede Spur Schwefelkohlenstoff aus der Saat entfernt, so dass man beim Oeffnen von (9) nur den reinen Saatgeruch empfindet. Natürlicherweise werden vorher die Hähne geschlossen.

Noch ehe der Schwefelkohlenstoff aus (9) vollständig vertrieben ist, ist aus (10) das Oel extrahirt und die Hähne an (10) werden gestellt wie vorher an (9) und beide Extractionsgefässe haben gleichzeitig Dampf und destilliren in denselben Kessel und dieselbe Schlange. Dies wiederholt sich später fortwährend und so ist es möglich, in 12 Stunden 20 bis 24 Extractionsgefässe zu entleeren.

Die concentrirte Oellösung, welche sich in (3) sammelt, wird durch Saugen und Drücken in das Destillirgefäss (6) gebracht und hier destillirt. Der Schwefelkohlenstoffdampf geht durch die Kühlschlange nach (5), wo er natürlich flüssig anlangt. Von (5) lässt man ihn nach (1) fliessen. Den Schwefelkohlenstoff aus (3) lässt man ebenfalls nach dem tiefer liegenden (1) fliessen. Eine besondere Einrichtung ermöglicht es, keine schwefelkohlenstoffhaltige Luft weglassen zu müssen und macht auch ein Gasometer überflüssig. Verfasser extrahirt seit 10 Jahren ohne schwefelkohlenstoffhaltige Luft aus dem Apparat zu lassen und seit 5 Jahren ohne Gasometer. Dadurch ist es ihm gelungen, den Verbrauch an Schwefelkohlenstoff auf $^3/_4$ p. C. des gewonnenen Oels herunterzubringen.

Schliesslich wollen wir an dieser Stelle noch auf einige Publicationen hinweisen, welche die Extraction von Fettsubstanzen mittelst Schwefelkohlenstoff und deren weitere Verarbeitung zum Gegenstande haben. Hierher gehören zunächst schon 1865 veröffentlichte Bemerkungen von Dullo[1]), welcher die Schwefelkohlenstoffextraction von Oelsaaten als eine ephemere Erscheinung am industriellen Himmel betrachtete, eine Auffassung, welche schon damals[2]) bezweifelt, wie aus der vorstehenden Skizze ersichtlich, sich nicht bestätigt hat; ferner

---

[1]) Dullo, Dingl. pol. J. CLXXVIII, 258; Wagn. Jahresber. 1865, 559.
[2]) Vergl. Rud. Wagner, Wagn. Jahresber. 1865, 559.

Aufsätze von Hädicke[1]) und von Fischer[2]) und endlich noch jüngst ein Bericht von H. Schwarz[3]) über den Extractionsapparat von van Hächt, welcher in Molenbeek-St. Jean bei Brüssel arbeitet und von dem ein Modell in Wien ausgestellt war. Ueber die harzartigen Substanzen und Metallverbindungen, welche der Schwefelkohlenstoff neben den Fettkörpern aus den Samen aufnimmt, und über die Entfernung dieser Substanzen aus dem Oele haben Giseke[4]) in Fiume und Richter[5]) und früher schon R. Wagner in der Würzburger Wochenschrift[6]) Mittheilungen gemacht.

Als nach Eröffnung der Petroleumquellen in Amerika das grosse Quantum der darin enthaltenen leichtflüchtigen Körper eine Verwendung suchte, lag es nahe, denselben statt des Schwefelkohlenstoffs zum Extrahiren zu verwerthen. Ein solches Verfahren ist in Frankreich von Richardson, Irvine und Lundy[7]) patentirt worden. Verfasser selbst hat von 1864 bis 1866 mit solchen Körpern in seiner Fabrik in Melsungen Wollabfälle extrahirt und dabei die Erfahrung gemacht, dass das Lösungsvermögen derselben für unverändertes Fett nicht nur sehr viel geringer ist, als das des Schwefelkohlenstoffs; sondern dass manche Arten Abfälle, namentlich solche, welche feucht gelegen hatten oder sehr alt waren, klebriges Fett enthielten, die aber mit Schwefelkohlenstoff noch recht gut zu reinigen waren, sich nicht bearbeiten liessen. Der Verfasser ist deshalb wieder zum Schwefelkohlenstoff zurückgekehrt.

Vohl[8]), ein anderes Ziel als der Verfasser verfolgend, nämlich die Gewinnung einer möglichst reinen Fettsubstanz aus den Samen, hält dagegen die Anwendung des leicht flüchtigen Petroleumkörpers, den er mit dem Namen „Canadol" bezeichnet, gerade weil derselbe keine Harze löst, für ganz besonders zweckmässig und hat denselben zumal auch für die Extraction von Cacaobohnen empfohlen[9]). In der That hat sich auch Hirzel[10]) um dieselbe Zeit die Anwendung der leichtflüchtigen Petroleumkörper für die Zwecke der Fettextraction in verschiedenen Ländern patentiren lassen und auch noch während des letzten Jahres haben sich einerseits J. de Hall[11]) und andererseits Jean[12]) für die Verwendung dieses Körpers zum Extrahiren der rohen Wolle ausgesprochen. Die Ansichten über die Vortheile des Kohlenwasserstoffs dem Schwefelkohlenstoff gegenüber werden indessen keineswegs allgemein getheilt, und es

[1]) Hädicke, Dingl. pol. J. CCI, 427. [2]) Fischer, Dingl. pol. J. CCV, 274. [3]) Schwarz, Wiener officieller Ausstellungsber. Fettwaaren 3. [4]) Giseke, Wagn. Jahresber. 1865, 558. [5]) Richter, Jacobsen's Repertor. 1866, I, 22. [6]) Würzburger Wochenschrift 1864, 292; Wagn. Jahresber. 1864, 489. [7]) Richardson, Irvine u. Lundy, Gén. indust. Aug. 1864, 109. [8]) Vohl, Dingl. pol. J. CLXXXII, 319. [9]) Vohl, Dingl. pol. J. CCI, 165, 171. [10]) Hirzel, Hirzel u. Gretschel's Jahrb. d. Erfind. 1867, II, 277. [11]) de Hall, Deutsche Industriez. 1873, 35. [12]) Jean, Monit. de la Teint. 1873, XVII, 142.

haben sich zumal Richter[1]) und auch Kurtz[2]) sehr bestimmt gegen Vohl ausgesprochen. Ausser Petroleum sind auch noch andere flüchtige Substanzen statt des Schwefelkohlenstoffs als Extractionsmittel vorgeschlagen worden. So hat unter Anderen Richter Fuselöl als solches empfohlen und sich die Anwendung desselben zur Entfettung der Wolle in Preussen patentiren lassen. Ueber die Vortheile und Nachtheile dieses Verfahrens haben Jacobsen[3]) und Rühlmann[4]) ihre Ansichten ausgetauscht. Auf ein Verfahren, Wolle und andere Stoffe mit Aether zu extrahiren, hat Verfasser am 3. Dec. 1874 in Preussen ein Patent erhalten.

Schliesslich sei hier noch einiger Vorschläge zu weiteren Anwendungen des Schwefelkohlenstoffs erwähnt, welche bis jetzt zu erheblichen Ergebnissen nicht geführt haben.

Schon oben ist der Versuche Seyfferth's gedacht worden, eine Schwefelkohlenstoff-Dampfmaschine zu construiren; diese Versuche sind neuerdings in Amerika von Ellis[5]) und Anderen wieder aufgenommen worden und nach den Berichten amerikanischer Zeitungen[6]) von einem gewissen Erfolge gekrönt gewesen.

Wegen seiner giftigen Eigenschaften wird der Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung der Ratten von Cloëz[7]), der Motten von Varrentrapp[8]) empfohlen.

Die übrigen Vorschläge, welche man zur Anwendung des Schwefelkohlenstoffs gemacht hat, gründen sich fast alle auf seine Eigenschaften als Lösungsmittel. Eine eingehende Untersuchung dieser Eigenschaften ist von Gore[9]) veröffentlicht worden. — H. Schwarz[10]) macht darauf aufmerksam, dass der Schwefelkohlenstoff Kaliumcyanid auflöst, während Kaliumcyanat und Kaliumcarbonat in demselben unlöslich sind, dass man daher aus dem nach dem Liebig'schen Verfahren dargestellten Salze mittelst Schwefelkohlenstoff mit Leichtigkeit reines Kaliumcyanid erhalten kann. — Bolley[11]) empfiehlt eine Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff als einen trefflichen Firniss für Landkarten, Etiquetten und dergleichen. In ähnlicher Weise hat man eine Lösung von Wachs in Schwefelkohlenstoff bei der Fabrikation des Wachspapiers mit Nutzen verwendet[12]).

Es ist bekannt, dass sich feste Fette weit weniger leicht in Schwefelkohlenstoff lösen, als flüssige, mit denen er sich in jedem Verhältnisse

---

[1]) Richter, Dingl. pol. J. CLXXXIII, 254. [2]) Kurtz, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 362. [3]) Jacobsen, Industriebl. 1867, 77. [4]) Rühlmann, Mittheil. d. Hannov. Gewerbever. 1868, 265. [5]) Ellis, Scientif. American Jan. 1872, 31. [6]) Dingl. pol. J. CCVIII, 234. [7]) Cloëz, Compt. rend. LXIII, 85. [8]) Varrentrapp, Mittheil. des Gewerbever. des Herzogth. Braunschw. 1865, 73. [9]) Gore, Phil. Mag. [4] XXX, 414. [10]) Schwarz, Wagn. Jahresber. 1863, 332. [11]) Bolley, Wagn. Jahresber. 1860, 552. [12]) Arch. f. Pharm. [2] CXCVII, 82.

mischt; auf diese Beobachtung gründet sich der erst jüngst noch von Deiss[1]) gemachte Vorschlag, dem zu pressenden Stearin eine kleine Menge Schwefelkohlenstoff zuzusetzen, um hierdurch die Trennung des Oleins zu erleichtern. — Auch analytischen Zwecken hat man die Lösekraft des Schwefelkohlenstoffs dienstbar zu machen gesucht. So hat schon Berjot[2]) vor mehr als zehn Jahren einen Apparat (Oleometer) für die Bestimmung des Oelgehalts der Samen vorgeschlagen, in welchem die Oelsubstanz mittelst Schwefelkohlenstoff extrahirt wird. Mit grösserem Vortheil wird diese für die Oelfabrikation mittelst Schwefelkohlenstoff nicht unwichtige Bestimmung in einem von Vohl[3]) benutzten Apparat ausgeführt, in dem man ebenfalls Schwefelkohlenstoff als Extractionsmittel anwenden kann, obwohl Vohl dem Canadol für diesen Zweck den Vorzug giebt. Verfasser bedient sich zu dem Ende eines einfachen Stöpselglases, in welchem der zerquetschte Samen mit einer genau gewogenen Menge Schwefelkohlenstoff längere Zeit in Berührung bleibt. Ein aliquoter Theil der gewonnenen Lösung wird verdampft und aus dem gewogenen Rückstand der Oelgehalt berechnet. — Die Löslichkeit des Jods in Schwefelkohlenstoff einerseits und die Unlöslichkeit des Wassers in demselben andererseits gestatten eine Trennung beider Substanzen. Diese Trennung haben fast gleichzeitig, aber unabhängig von einander, Wanklyn[4]) und Tissandier[5]) für die Bestimmung des Wassergehaltes im Jod des Handels benutzt. — Geringeren Erfolges sind die Versuche gewesen, den Schwefelkohlenstoff für die Zwecke der Alkoholometrie zu verwerthen. Mit absolutem Alkohol mischt sich derselbe in jedem Verhältnisse, während verdünnter Alkohol nur eine begrenzte Menge löst und zwar um so weniger, je grösser die Verdünnung ist. Lässt man Schwefelkohlenstoff zu Weingeist fliessen, so trübt sich die Flüssigkeit in dem Augenblick, in welchem das Lösungsvermögen des Alkohols erschöpft ist, kennt man das Lösungsvermögen des Weingeist von verschiedenem Alkoholgehalt, so lässt sich aus der Bestimmung der Schwefelkohlenstoffmenge, welche sich in einem Weingeist löst, der Procentgehalt desselben an absolutem Alkohol berechnen. Diese ganz sinnreiche Methode, welche von Tuchschmidt und Follenius[6]) angegeben worden ist, dürfte indessen dem gewöhnlichen Alkoholometer schwerlich den Rang ablaufen.

Dass man den Schwefelkohlenstoff zum Extrahiren des Schwefels aus den Schwefelerzen anzuwenden versucht hat, ist bereits in einem früheren Abschnitte dieses Berichts (vergl. S. 151) erwähnt worden. — Auch die Löslichkeit des gewöhnlichen Phosphors in Schwefelkohlenstoff

---

[1]) Deiss, Bull. Soc. chim. 1873, XX, 237. [2]) Berjot, Bull. chim. appl. 1860, 453. [3]) Vohl, Wagn. Jahresber. 1871, 675. [4]) Wanklyn, Mech. Mag. April 1872, 320. [5]) Tissandier, Monit. scientif. 1872, 90. [6]) Tuchschmidt u. Follenius, Ber. Chem. Ges. 1871, 583.

— auf welcher bekanntlich die Reinigung des amorphen Phosphors von gewöhnlichem beruht — ist man für die Praxis auszubeuten bestrebt gewesen.

Jedermann erinnert sich des hübschen Vorlesungsversuchs, die Entzündlichkeit des Phosphors durch das freiwillige Verdampfen einer Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff zu zeigen. Diese Schwefelkohlenstofflösung des Phosphors ist schon vor Jahren für die Füllung von Bomben vorgeschlagen worden, welche, auf das Deck eines Schiffes geworfen, das Holzwerk entzünden sollen. Neuerdings hat man gefunden, dass eine solche Lösung auch als Feuerzeug benutzt werden kann und ist für diese Entdeckung sogar von F. Louis in Paris (durch T. H. Warrington [1]) in England ein Patent genommen worden.

Noch ein anderer Vorlesungsversuch ist im Dienste der Industrie ausgebeutet worden. In Ermangelung des Sonnenlichtes lässt sich das intensive Licht, welches die Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs im Stickoxydgase entwickelt, zur Entzündung von Chlorknallgas benutzen. Die kräftige chemische Wirkung dieses Lichtes ist Veranlassung gewesen, dasselbe für photographische Zwecke zu versuchen. Dieser Gegenstand ist mit Erfolg von Eug. Sell [2]) bearbeitet worden, der sich eine Stickstoffoxyd-Schwefelkohlenstofflampe für photographische Aufnahmen in England hat patentiren lassen. Aehnliche Versuche sind später von Delachanal und Mermet [3]) ausgeführt worden.

Endlich darf hier noch an die leichte Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Chlorkohlenstoff, CCl_4, erinnert werden, auf welche A. W. Hofmann in seinem Berichte über die Londoner Ausstellung (Reports by the Juries, 93) bereits hingewiesen hat. Letzterer bildet sich nach Kolbe [4]) aus einem Gemenge von Chlorgas und Schwefelkohlenstoffdampf, welches durch eine glühende Porcellanröhre geleitet wird, oder nach Hofmann [5]) bei mässiger Temperatur, wenn Chlor- und Schwefelkohlenstoff in Antimonpentachlorid zusammentreffen. Der Vierfach-Chlorkohlenstoff ist offenbar ein Körper, dem eine industrielle Zukunft bevorsteht. Schon hat man angefangen, den Sesquichlorkohlenstoff, in welchen sich der Vierfach-Chlorkohlenstoff beim Durchtreiben durch eine glühende Röhre verwandelt, in den tinctorialen Industrien als Oxydationsmittel zu verwerthen.

---

[1]) Warrington, Ber. Chem. Ges. 1872, 733. [2]) Sell, Engl. Pat. Nro. 3288, 10. Oct. 1873; Ber. Chem. Ges. 1874, 1522. [3]) Delachanal u. Mermet, Compt. rend. LXXIX, 9. Nov. 1874, 1028. [4]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. XLV, 41, LIV, 145. [5]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV, 264.

Auszeichnungen für Schwefelkohlenstoff auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Italien.

Coen, Fortunato e Co.	*Pisa.*	[35 u. 146]	Seife und Schwefelkohlenstoff.
Sarlin, L. figlio e Co.	*Bari.*	[41]	Schwefelkohlenstoff, Seife und Oele.

Cyanverbindungen.

Von Dr. Emil Meyer,
Fabrikdirector in Berlin.

In Bezug auf die Industrie der Cyanverbindungen ist in der Zeit zwischen den beiden letzten Weltausstellungen eine hervorragende, irgendwie umgestaltend wirkende Veränderung nicht bekannt geworden, so dass für diesen Theil der chemischen Technik nach jeder Richtung hin die bisherigen bekannten Verhältnisse als maassgebend angenommen werden können. Das Hauptfabrikat dieser Gruppe, das gelbe Blutlaugensalz, bildet noch immer den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen cyanhaltenden Verbindungen und findet als solches direct oder indirect zur Hervorbringung von blauen Farben bei den verschiedensten Industriezweigen mannichfaltige Verwendung. Die Fortschritte in der Fabrikation der Anilinfarben und des Ultramarins, sowie die in neuerer Zeit niedrigen und in Folge der geregelten Handelsverbindungen weniger schwankenden Preise des Indigos haben noch mehr wie in früheren Jahren dazu beigetragen, die Anwendung des Berlinerblaues zu verringern und den Preis des Blutlaugensalzes auf einen so niedrigen Stand herabzudrücken, dass dessen Fabrikation als nicht lohnend von vielen alten und bewährten Industriellen bedeutend eingeschränkt, ja theilweise ganz aufgegeben wurde. Ausserdem hat die Nachfrage seitens der Fabrikanten von künstlichen Düngstoffen den Werth der thierischen Abfälle immer mehr erhöht und dadurch die Fabrikation des Cyans noch schwieriger gemacht. Die überraschend plötzlich in den Jahren 1871 und 1872 vorübergehend eingetretene aussergewöhnliche Preissteigerung (die für gelbes Blutlaugensalz circa 80 p. C., für rothes fast 100 p. C. betrug) war die Folge eines ganz bedeutenden Bedarfs in der Färberei von gewissen schwarzen Seidenstoffen (die einen Beisatz von Cyanfarben erfordern); theilweise wurde sie auch herbeigeführt durch die hohen Preise von Horn, Potasche und durch die damals allgemeine Wertherhöhung aller Bedürfnisse. Jedoch folgten

der kurzen Dauer dieses Aufblühens sehr bald noch ungünstigere Verhältnisse, als sie vorher bestanden hatten.

Die zahlreichen, in früherer Zeit vorgeschlagenen neuen Methoden zur Darstellung der Cyanverbindungen, namentlich solche Methoden, die den Stickstoff aus anderen als aus thierischen Quellen entnehmen, haben keinen so einflussreichen Eingang in die Praxis gefunden, und werden, so weit uns bekannt, nirgends in solchem Maasstabe benutzt, dass man daraus eine Umgestaltung der ganzen Industrie ableiten könnte. Das Verfahren von Possoz und Boissière[1]) und Anderen, den Stickstoff der Luft, theilweise unter Anwendung von Baryt, in Cyan überzuführen, harrt noch der technisch gewinnbringenden Lösung und ist selbst noch nicht bis zu dem fast wichtigeren Punkte gelangt, die Gewinnung des Ammoniaks auf diesem Wege zu ermöglichen.

Das andere von Gélis[2]) vorgeschlagene Verfahren, mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak die Cyanverbindungen herzustellen, gestattet wohl die Fabrikation von Schwefelcyan-, aber nicht die technisch vortheilhafte Ueberführung der letzteren in Ferrocyanverbindungen. Nur dann, wenn es möglich wäre, das Schwefelcyankalium anders, als auf feurig-flüssigem Wege zu zerlegen und in Ferrocyankalium umzusetzen, hätte das Verfahren Bedeutung. Das von Gélis angegebene Schmelzen des Schwefelcyankaliums mit Eisen gelingt nicht in befriedigender Weise. Ein grosser Theil des Cyans zersetzt sich während des Glühens durch den Sauerstoff, der in dem zur Reduction dienenden metallischen Eisen stets enthalten ist und nur ein kleiner Theil bildet Cyankalium, das jedoch mit einem grossen Ueberschuss von Schwefeleisen gemengt, nach dem Erkalten eine rohe Masse bildet, welche nicht gehaltreicher und nicht billiger ist, als die nach dem alten Verfahren gewonnene Schmelze, deren Ueberführung in Ferrocyankalium überdies die gleiche umständliche Behandlung erfordert. Es bildet hier das Schwefelcyankalium gewissermaassen einen Rohstoff, bei dem analog wie bei thierischen Stoffen nur der hohe Gehalt an Stickstoff zur Geltung kommt, gleichzeitig jedoch der vorhandene Schwefel anderweitige Nachtheile herbeiführt.

Der Einfluss, welchen hoher Stickstoffgehalt auf eine günstige Cyanbildung ausübt, hat (nachdem viel früher schon Karmrodt[3]) zur besseren Ausnutzung das aus den Thierstoffen entwickelte Ammoniak durch Leiten über glühenden Coke in Cyan überzuführen gesucht hat) später Fleck[4]) veranlasst, das Eintragen von Ammoniaksalzen in die schmelzende Potasche statt der Thierstoffe zu empfehlen. Es ist jedoch aus den mangelnden Erfolgen zu entnehmen, dass der hohe Gehalt

[1]) Possoz u. Boissière, Journ. of arts, London 1845, 380. [2]) Gélis, Wagn. Jahresber. 1863, 321; Monit. scientif. 1864, 269. Vergl. auch A. W. Hofmann, Reports by the Juries, 62. [3]) Karmrodt, Verhandl. Gewerbefleiss 1857, 153; Wagn. Jahresber. 1857, 139. [4]) Fleck, Dingl. pol. J. CLXIX, 209.

dieser Rohstoffe an Stickstoff nicht eine so bedeutende Steigerung der Cyanbildung hervorgerufen habe, um das theuere Material und die anderweitigen Nachtheile zu ersetzen.

Trotzdem bleibt die billige Ueberführung der Schwefelcyan- in Ferrocyanverbindungen noch eine Aufgabe, deren Lösung lohnend und von grosser Wichtigkeit wäre, da erstere von der Gasindustrie in ganz bedeutender Menge aus einem anderen Rohstoffe zur Verfügung gestellt werden. Bei der Leuchtgasfabrikation wird bekanntlich der Stickstoff der Steinkohle grösstentheils in Ammoniak und zum Theil wahrscheinlich das letztere durch den Einfluss der glühenden Retortenwände in Cyanammonium umgewandelt [1]). Dieses setzt sich mit dem gleichzeitig und in grosser Menge auftretenden Schwefelammonium sehr leicht in die entsprechende Rhodanverbindung um, die sich im Condensationswasser und in der trockenen (Eisenoxyd haltenden) Reinigungsmasse in grosser Menge vorfindet. Die Verarbeitung der sogenannten Laming'schen Masse, die ausser Schwefelcyanammonium noch Berlinerblau enthält, auf Cyanverbindungen hat nun auch seit dem Vorgange von Gautier-Bouchard [2]) in Aubervillier mehr Verbreitung gefunden und auch auf der Wiener Ausstellung mehrere Vertreter gehabt (Seybel & Wagenmann, Kunheim & Co.), ohne dass jedoch namhafte materielle Resultate als daraus folgend hervorzuheben wären. Von den Stoffen, die in der zur Gasreinigung unbrauchbar gewordenen Masse als weiter verwerthbar vorhanden sind, ist neben den Cyanverbindungen auch noch schwefelsaures Ammonium und Schwefel in der Regel Gegenstand der technischen Verarbeitung und deshalb neben der letzteren die Zersetzung der Cyaneisenverbindungen häufig eine sehr umständliche und wenig lohnende Operation. Der zur Aufschliessung angewandte Kalk führt neben der Ferrocyanverbindung so grosse Mengen Schwefel in Lösung, liefert ausserdem, ohne die Rückstände an Cyan zu erschöpfen, so verdünnte Laugen, dass die Umwandlung der letzteren in Blutlaugensalz mehr Kalisalz und mehr Brennmaterial erfordert, als den Erfolgen entspricht.

Anders jedoch würde sich die Ferrocyangewinnung aus dem Leuchtgase gestalten, wenn die in der Reinigungsmasse vorkommenden grossen Mengen von Rhodanverbindungen wohlfeil auf Ferrocyanverbindungen verarbeitet werden könnten, oder wenn das überdestillirende Cyanammonium vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxyd geschützt werden könnte und Gelegenheit fände, bei der Condensation sogleich in eine Ferrocyanverbindung umgewandelt zu werden — mit anderen Worten, wenn das rohe Leuchtgas von dem

---

[1]) De Romilly beobachtete (Compt. rend. LXV, 865) die Bildung von Cyanammonium, wenn das Leuchtgas Ammoniak enthält und mit russender Flamme verbrennt. [2]) Gautier-Bouchard, Monit. scientif. 1864, 268; Wagn. Jahresber. 1864, 255.

Schwefelwasserstoff auf nassem Wege (durch in Wasser suspendirtes Eisenoxydhydrat) gereinigt werden könnte. Das ammoniakalische Wasser würde dann nachher Ferrocyanammon gelöst und grosse Mengen Schwefeleisen suspendirt enthalten.

Wie gegenwärtig die industriellen Verhältnisse liegen, ist also allerdings die Steinkohle unter den Rohmaterialien für Darstellung der Cyanverbindungen aufzuführen. Es ist aber schwer nachzuweisen, dass das auf diesem Wege dargestellte Blutlaugensalz einen bedeutenden Theil der gegenwärtigen Production ausmacht. Uebrigens wird noch durch einen anderen Industriezweig der Stickstoff der Steinkohlen für die Fabrikation von Blutlaugensalz nutzbar gemacht und letzteres auf diesem neuen, höchst originellen Wege, wenn auch in geringer Menge, fabrikmässig gewonnen.

Die Firma Andrae & Grüneberg in Stettin hatte Blutlaugensalz „aus dem Stickstoff der Steinkohle" ausgestellt, welches sie (bereits seit einer Reihe von Jahren) als Nebenproduct der Potaschefabrikation gewinnt. Es ist schon lange beobachtet, dass die nach dem Leblanc'schen Process dargestellte Rohsoda reichlich Cyanverbindungen enthält; das vor vielen Jahren ertheilte Patent, aus den Mutterlaugen durch Erkalten das Ferrocyannatrium abzuscheiden, ist aber nie praktisch verwerthet worden, weil die leichte Löslichkeit dieser Verbindung zu geringe Ausbeute gab, im Vergleich zu den Kosten, welche das Abkühlen der Sodalaugen verursachte. Deshalb geschieht es, dass die Cyanverbindungen in den rothen Mutterlaugen zurückbleiben und dort bei der Verarbeitung auf kaustische Soda durch Oxydation mittelst Salpeter die Veranlassung zu der eigenthümlichen, häufig beobachteten Graphitbildung geben. Die nach demselben Verfahren dargestellte Kalischmelze liefert jedoch Laugen, welche die Abscheidung des gebildeten Ferrocyankaliums, da es schwer löslich ist, möglich machen und auf diese Weise eine Ansammlung des Blutlaugensalzes gestatten. Hr. Rudolf Grüneberg in Stettin hat zuerst dies Nebenproduct abgeschieden, andere Fabrikanten künstlicher Potasche gewinnen es jetzt ebenfalls, haben jedoch zuweilen eine so geringe Cyanbildung beobachtet, dass die Abscheidung nicht lohnend wird. Angeblich rührt diese Verschiedenheit von der Beschaffenheit der Steinkohle her, die zu der Mischung mit Sulfat und Kalk verwendet wird [1]).

Wenngleich nun auch eine epochemachende Aenderung in der Darstellung der Cyanverbindungen nicht festzustellen ist, so sind doch mannichfaltige Vorschläge zur Verwerthung von Stickstoff haltenden

[1]) Auch die kalihaltige Kohle, welche durch Eindampfen der bei der Spiritusfabrikation aus Zuckermelasse erhaltenen Schlempe gewonnen und auf Potasche weiter verarbeitet wird, enthält bedeutende Mengen Cyankalium (entstanden aus dem im Syrup enthaltenen Ammoniak und aus dem Stickstoffgehalt der Hefe), dessen Abscheidung resp. Verwerthung ebenfalls von einigen Fabrikanten versucht worden ist.

Stoffen für diesen Zweck gemacht worden. So ist in neuerer Zeit die Benutzung des Wollschweisses von Paul Havrez[1]) vorgeschlagen worden, wobei eine gleichzeitige Gewinnung der darin vorkommenden Kalisalze als Hauptvortheil hervorgehoben wurde. In wie weit dieser Stoff Eingang in die Praxis finden wird, lässt sich bis jetzt noch nicht übersehen, jedenfalls würde hierbei die Darstellungsweise nicht geändert werden, da der Wollschweiss, dessen Stickstoffgehalt wohl ein schwankender sein wird, an Stelle von Horn und Lumpen zur Verwendung kommt.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Cyan enthaltenden Rohschmelzen und über den Vorgang bei ihrer Löslichmachung dürfte wohl gegenwärtig kein Zweifel mehr obwalten und allgemein die von Liebig aufgestellte Behauptung anerkannt sein, dass in der Schmelze nur Cyankalium vorhanden ist und erst nachher in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Eisenverbindungen (in der Regel Schwefeleisen) die Bildung von Ferrocyankalium stattfindet. C. Preiss[2]) beschreibt eine krystallinische unlösliche Verbindung von Schwefeleisenkalium, welche diese Umwandlung theilweise vermittelt und deren Auftreten gleichzeitig eine der Ursachen für die grossen Verluste an Kali bildet, an der die ganze Fabrikation leidet. Der Verfasser dieses Aufsatzes[3]) ertheilt auf Grund gleicher Beobachtungen den Rath, alle Schwefelverbindungen aus der zur Anwendung kommenden Potasche fern zu halten. Er giebt gleichzeitig eine gedrängte Zusammenstellung der Resultate, welche er während eines mehrjährigen Fabrikbetriebes aus zahlreichen Beobachtungen gesammelt hat. Dieselben bestätigen theilweise die in der früheren Arbeit von Reinh. Hoffmann[4]) dargelegten Vorgänge, theilweise geben sie durch Mittheilung neuer Thatsachen dem Fabrikanten mannichfache Winke zur Erzielung günstiger Betriebsergebnisse[5]).

---

[1]) Havrez, Monit. de la teinture 1870, 46; Monit. scientif 1870, 120; Wagn. Jahresber. 1870, 222. [2]) C. Preiss, Journ. prakt. Chem. 1869, CVII, 10. [3]) Emil Meyer, Ber. Chem. Ges. 1868, 148. [4]) Reinh. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 81; Wagn. Jahresber. 1858, 179.

[5]) Aus der citirten Abhandlung des Hrn. Verfassers glaubt der Herausgeber noch Folgendes anfügen zu sollen. Zunächst bestätigt der Verfasser, dass die Cyanbildung am reichlichsten bei einer hohen Temperatur und dünnflüssigen Beschaffenheit der schmelzenden Potasche erfolgt. Der Luftsauerstoff darf nur soweit zugeführt werden, dass die Unterhaltung eines lebhaften Feuers erreicht wird. Die Anwendung trockner Thierstoffe, die in (durch die Feuerabzüge geheizten) Darrkammern bis zur beginnenden Zersetzung vorgewärmt sind, ist von bedeutendem Erfolge auf die Cyanbildung, weil die Temperatur der schmelzenden Potasche beim Eintragen wasserarmer Materialien weniger erniedrigt wird. — Dann werden ausführlich die Nachtheile besprochen, die ein Gehalt der Potasche an schwefelsauren Salzen verursacht. So lange letztere noch unreducirt vorhanden sind, bleibt der Stickstoff der Thierstoffe unverwerthet. Erst wenn durch die reducirende Wirkung der letzteren sich Schwefelkalium gebildet hat, wird das entstehende Cyan-

Nächst dem Blutlaugensalz ist das Cyankalium die am meisten benutzte Cyanverbindung, welche namentlich von Frankreich aus in schön weisser Waare und sehr billig in den Handel gebracht wird. Zur Erzielung eines weissen Präparates nach der bekannten Liebig'schen Methode ist ein sehr vollkommnes Absetzen des abgeschiedenen Eisens aus der Schmelze erforderlich und ist eine dünnflüssige Beschaffenheit der letzteren hierfür sehr günstig. Einzelne Fabrikanten haben durch Zusatz von Chlorkalium und von Soda diesen Zweck erreicht, hierbei natürlich eine geringhaltige Waare erhalten, die billiger verkauft werden konnte. Der Verbrauch dieses giftigen Körpers für Galvanoplastik, Photographie, Metallreduction ist noch in der Zunahme begriffen.

Eine neue Anwendung von Cyanverbindungen für irgend andere Zwecke als bisher ist nicht bekannt geworden. Vor etwa zehn Jahren haben die sogenannten Pharaoschlangen [1]) als Spielerei eine schnell vorübergehende Verwendung des Schwefelcyanquecksilbers herbeigeführt, dessen von Wöhler bereits 1821 beschriebene Eigenschaft, sich beim Anzünden nach vorangegangener Mischung mit ein wenig chlorsaurem Kali wurmartig aufzublähen, wahrscheinlich einen

---

kalium nicht mehr zerstört. Das Schwefelkalium greift ferner die eisernen Schmelzgefässe in hohem Grade an; die offenen Schalen am meisten an der Oberfläche. In den Retorten und Töpfen schwitzt das Schwefelkalium durch die glühenden Eisenwandungen hindurch, und Potascheverluste sind die Folge. Beim Flammofenbetrieb vergrössern sich die letzteren dadurch, dass Schwefelkalium das leichtflüchtigste Kaliumsalz ist; dies ist nachher im Flugstaub in grosser Menge als schwefelsaures Kalium nachweisbar. Ferner giebt das Schwefelkalium in der auszuschöpfenden und der erkaltenden Schmelze, pyrophorisch wirkend, die Veranlassung zum Erglühen, wodurch Cyankalium verbrennt. Das Zerschlagen der Schmelzen darf, um letzteren Verlust zu vermeiden, erst nach völligem Erkalten geschehen. — Die Entfernung des Schwefels aus der Lauge, welche bekanntlich nach geschehener Abscheidung des Blutlaugensalzes wiederum eingedickt und zu neuem Schmelzen statt der Potasche verwandt wird, ist deshalb, nächst der Anwendung einer möglichst gereinigten Potasche, von grosser Wichtigkeit und wird kohlensaures Eisenoxydulhydrat (aus Eisenchlorür und Kalk dargestellt) als Zusatz beim Auflösen der Schmelzen empfohlen. Letztere Eisenverbindung dient zur Umwandlung des Cyankaliums in Ferrocyankalium. Die Bildung des letzteren findet nur auf nassem Wege statt und allerdings am schnellsten durch das in der Schmelze etwa vorhandene Schwefeleisen, bei dessen Abwesenheit also der Zusatz eines anderen Eisensalzes gefordert wird, da metallisches Eisen ungenügend wirkt. Zur vollkommenen Umwandlung des Cyans in eine Ferrocyanverbindung ist jedoch, ausser der Gegenwart einer geeigneten Eisenverbindung, eine grosse Verdünnung der Laugen (am besten auf 1·05 Vol.-Gew.) nöthig, da z. B. in concentrirten, 1·2 Vol.-Gew. haltenden Laugen die Umsetzung unvollkommen ist und selbst bei Ueberschuss von Schwefeleisen unverändertes Cyankalium bestehen und in den Mutterlaugen nachweisbar bleibt. [A. W. H.]

[1]) Deutsche Industrieztg. 1864, Nro. 40; Wagn. Jahresber. 1865, 316; 1866, 236.

Fabrikanten veranlasst hat, einen Absatzweg für Rhodanpräparate aufzusuchen. Ausserdem wird das Schwefelcyanammonium für photographische Zwecke verwendet, findet jedoch nur geringe Benutzung.

Auszeichnungen für Cyanverbindungen auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

Chemische Fabrik Hochfeld	*Dortmund*	[10]	Blutlaugensalz.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Bowen, Henry	*Philadelphia*	[114]	Blutlaugensalz (und Glycerin).

Oesterreich.

Röthlingshöfer, Johann	*Drozdow*	[53]	Blutlaugensalze und Knochenkohle.

Anerkennungsdiplom.

Russland.

Koroljoff, A.	*Wologda,*	[10]	Blutlaugensalz.

Siliciumverbindungen.

Von Dr. Rudolf Biedermann,

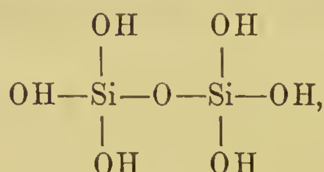
Assistenten am Berliner Universitätslaboratorium.

Unter den rohen Naturproducten, welche die Industrie zu Zwecken des menschlichen Gebrauchs verarbeitet, giebt es neben den Kohlenstoffverbindungen keine Gruppe, deren Glieder eine grössere Mannichfaltigkeit darbieten, als diejenige, welche von dem Silicium und seinen Verbindungen gebildet wird. Diese Mannichfaltigkeit beruht nicht nur auf der Variation der Metalle, welche mit der Kieselsäure (denn stets in Verbindung mit Sauerstoff tritt das Silicium in der Natur auf) verbunden sind, sondern auch auf der verschiedenen Constitution der Kieselsäure selbst. Wenn auch die Technik auf diese in den meisten Fällen der Verarbeitung der Silicate keine Rücksicht zu nehmen braucht, so ist doch jeder Versuch, in die Structur der so überwältigend zahlreichen Silicate, in welchen je eine verschiedene Kieselsäure auftritt, einiges Licht zu bringen, von grossem Nutzen, denn mit der Kenntniss der Natur wächst die Herrschaft über dieselbe. In Rücksicht hierauf mögen die folgenden flüchtigen Sätze über die merkwürdig reichhaltige Verschiedenheit der Silicate hier zunächst einen Platz finden.

Der vierwerthige Charakter des Siliciums und seine Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff treten in seinen elementaren Eigenschaften, der Existenz dreier allotropischer Modificationen, welche dem amorphen Kohlenstoff, dem Graphit und dem Diamant entsprechen, ganz besonders aber in seinen Verbindungen, deutlich hervor. Das Silicium verbindet sich mit 4 Atomen Wasserstoff zu Kieselwasserstoffgas, mit 4 Atomen Fluor zu Fluorsiliciumgas; das Siliciumchlorid hat die Zusammensetzung $SiCl_4$; man kennt einen dem Chloroform analogen Körper $SiHCl_3$, eine Silicium-Ameisensäure $HSiO,OH$, das Leukon, und zahlreiche andere Verbindungen, welche die Vierwerthigkeit des Siliciums beweisen.

Danach würde die Existenz einer Hydroxylverbindung, einer Säure von der Formel $Si(OH)_4$, der freilich kein Kohlenstoffanalogon entspricht, wahrscheinlich sein. Man nimmt nicht ohne Grund das Vorhandensein dieses Körpers in einer wässerigen Kieselsäurelösung und in dem

gelatinösen Niederschlage an, welcher bei der Zersetzung von Fluor- oder Chlorsilicium durch Wasser sowie durch Ansäuern einer Alkalisilicatlösung hervorgebracht wird. Man kann diese Säure aber nicht isoliren, da sie die grösste Neigung zur Anhydridbildung zeigt. Ein erstes Anhydrid wird erhalten, wenn 2 Mol. $Si(OH)_4$ 1 Mol. Wasser entzogen wird. Es entsteht dann eine sechsbasische Säure von der Constitution



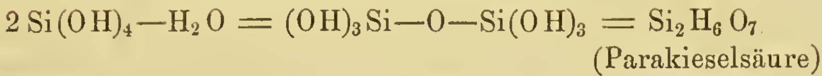
welche Ebelmen durch die Einwirkung feuchter Luft auf Kieselsäure-Aethyläther dargestellt hat. Wenn wir einem Mol. $Si(OH)_4$ 1 Mol. Wasser entziehen, so haben wir ein zweites Anhydrid, eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $O{=}Si\langle{}^{OH}_{OH}$. Sie wurde von Graham durch Verdunsten im Vacuum von reiner durch Dialyse erhaltener Kieselsäurelösung erhalten. Nach Analogie der ganz ähnlichen Verhältnisse bei der Phosphorsäure sind diese drei Säuren Ortho-, Para-, Meta-Kieselsäure genannt worden. Die Metakieselsäure, deren Constitution diejenige der Carbonate bildenden Kohlensäure ist, wird am häufigsten in den Silicaten, den Kieselsäuresalzen, angetroffen. Wenn endlich die Orthokieselsäure 2 Mol. Wasser verliert, so ensteht das Kieselsäure-Anhydrid, SiO_2, die Kieselerde. In dieses, welches bekanntlich sehr verbreitet in der Natur vorkommt, gehen alle Kieselsäuren beim Glühen über.

Die grosse Schaar der Kieselsäureverbindungen, welche an Mannichfaltigkeit den Salzen der organischen Säuren fast gleichkommt, welche die grosse Mehrzahl der in der Natur vorkommenden Mineralien ausmacht, lässt sich den eben erwähnten drei Säuren nicht vollständig unterordnen. Welche Arten von Kieselsäure sind hiernach in den Silicaten noch vorhanden? Es kann sich die Anhydridbildung in der Weise äussern, dass ein oder mehrere Molecule Orthokieselsäure ein oder mehrere Molecule Wasser verlieren. Dadurch können zahlreiche Siliciumhydrate abgeleitet werden, die von Wurtz [1]), der diese Silicattheorie zuerst aufgestellt hat, allgemein Polykieselsäuren und je nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Siliciumatome Mono-, Di-, Tri- etc. Kieselsäuren genannt worden sind.

Wir können uns in dieser Weise z. B. folgende Säuren construiren:

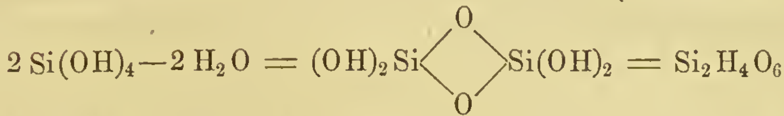
---

[1]) Wurtz, Leçons de philosophie chimique, p. 180.

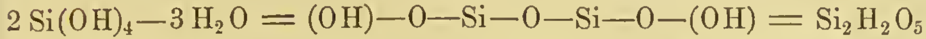


$$2\,Si(OH)_4 - H_2O = (OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 = Si_2H_6O_7$$

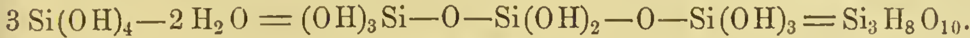
(Parakieselsäure)



$$2\,Si(OH)_4 - 2\,H_2O = (OH)_2Si\langle{}^{O}_{O}\rangle Si(OH)_2 = Si_2H_4O_6$$



$$2\,Si(OH)_4 - 3\,H_2O = (OH){-}O{-}Si{-}O{-}Si{-}O{-}(OH) = Si_2H_2O_5$$

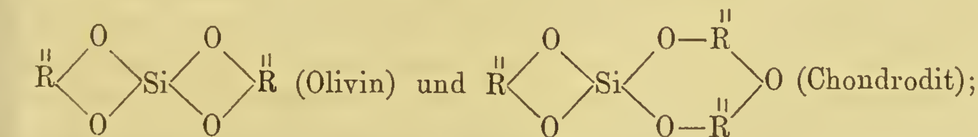


$$3\,Si(OH)_4 - 2\,H_2O = (OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_2{-}O{-}Si(OH)_3 = Si_3H_8O_{10}.$$

u. s. w.

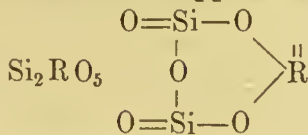
Diese Polykieselsäuren sind nach der allgemeinen Formel $mSi(OH)_4 - nH_2O$ zusammengesetzt. Wenn man für m und n jede beliebige ganze Zahl setzen darf, so ist es nicht schwer, nach diesem Schema für jedes natürliche Silicat die entsprechende Kieselsäure zu construiren, und von diesen können alle möglichen und unmöglichen Silicate abgeleitet werden. Die Kenntniss von der Structur der Silicate wird durch diese Hypothese also nicht sehr gefördert, zumal fast alle der angenommenen Kieselsäuren in Wirklichkeit unbekannt sind.

Es hat nicht an ferneren Bemühungen gefehlt, die chemische Constitution der Kieselsäuremineralien zu ergründen. So hat Tschermak[1]) die Structur des Feldspaths ermittelt. Vor Kurzem hat Haushofer[2]) die Constitution der Silicate nach den Ansichten der modernen Chemie entwickelt. Er geht aus von der am häufigsten in den Silicaten auftretenden Metakieselsäure, welche den Carbonaten entsprechende Salze bildet, $Si\overset{II}{R}O_3$ (Enstatit). Durch Zugabe von $\overset{II}{R}O$ resp. $2\,\overset{II}{R}O$ gelangt er von diesen normalen zu den Halb- und Drittel-Silicaten



$\overset{II}{R}\langle{}^{O}_{O}\rangle Si\langle{}^{O}_{O}\rangle\overset{II}{R}$ (Olivin) und $\overset{II}{R}\langle{}^{O}_{O}\rangle Si\langle{}^{O-\overset{II}{R}}_{O-\overset{II}{R}}\rangle O$ (Chondrodit);

durch Zugabe von SiO_2 zu dem Doppelsilicat



Si_2RO_5 — $O{=}Si{-}O$, O, $O{=}Si{-}O$ $\rangle\overset{II}{R}$

(im Petalit, Sphen und Eudialyt).

Diese einfachen Silicate treten nun nicht nur unter einander, sondern auch als Multipla mit einzelnen Atomgruppen der Form SiO_2, $\overset{I}{R}_2O$, $\overset{II}{R}O$ und $(R_2)^{VI}O_3$ in Verbindung. Durch diese Annahme, welche durch

---

[1]) Tschermak, Die Feldspathgruppe, Berichte der Wiener k. Akademie, Bd. L, S. 58; Tschermak, Die Aufgaben der Mineralchemie in: Mineralogische Mittheilungen 1871, 2. Heft, S. 93; vergl. auch: V. v. Wartha, Ueber die Formulirung der Silicate (Ber. der ungar. Akademie der Wiss. 1868).

[2]) Haushofer: Die Constitution der natürlichen Silicate. Braunschw. 1874.

mannichfache Thatsachen gestützt wird, sowie durch Gruppirung der Atome innerhalb der Formel mit Rücksicht auf den verschiedenen Werth der einzelnen Theile, auf Symmetrie und Einfachheit des graphischen Ausdrucks, auf festere Radicale, die bei Umwandlungsprocessen nicht aufgelöst werden, ferner durch die Erwägung der Ersetzbarkeit isomorpher Körper unter einander gelingt es, Formeln aufzustellen, welche die Constitution der Silicate mit grosser Wahrscheinlichkeit ausdrücken.

Die natürlichen wasserfreien Silicate sind zum grössten Theil unlösliche schmelzbare Verbindungen, welche ausser von Fluorwasserstoffsäure von Säuren nicht angegriffen werden. Einige wasser- oder (HO)-haltige Silicate, wie Serpentin, Kaolin sowie die Classe der Zeolithe werden von Säuren mehr oder weniger leicht angegriffen oder lösen sich darin unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure.

Das Kieselsäureanhydrid, SiO_2, kommt in der Natur in krystallisirtem und amorphem Zustande vor. In jenem bildet es Sand, Quarz, Bergkrystall, Amethyst. Das amorphe Kieselsäureanhydrid ist bekannt als Chalcedon, Achat, Feuerstein. Der Opal ist nicht, wie man bisweilen angenommen hat, von einer Kieselsäure gebildet, sondern er ist Anhydrid mit einem wechselnden Gehalt an Wasser. Kieselerde, gepulverter Feuerstein lösen sich, besonders wenn sie einer starken Hitze ausgesetzt waren, leicht in kaustischen Alkalien.

Von den künstlichen Silicaten sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich. Die Metasilicate von Kalium und Natrium, K_2SiO_3 und Na_2SiO_3, erhält man durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Kieselerde und Alkalicarbonat. Es sind zerfliessliche Körper, die sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen. Eine ähnliche Lösung erhält man auch durch Kochen von äquivalenten Mengen amorpher Kieselerde und starker Alkalilösung. Es sind auch die Ortho- und Parasilicate der Alkalien bekannt. Diese Alkalisilicate können einen Ueberschuss von Kieselerde aufnehmen und bilden dann den Körper, der unter dem Namen Wasserglas bekannt ist. Man stellt ihn durch Schmelzen von überschüssiger Kieselerde, gewöhnlich Sand, mit Alkalicarbonat her, meistens in solchem Verhältniss, dass auf ein K_2O vier SiO_2 kommen.

Das wichtigste künstliche Silicat ist das wegen seiner Durchsichtigkeit und seines amorphen Zustandes ausgezeichnete Glas. Es ist eine charakteristische und werthvolle Eigenschaft desselben, vor dem Schmelzen in einen plastischen Zustand überzugehen. Das Glas ist ein verschiedenartiges Gemenge von Kalium- oder Natriumsilicat mit den Silicaten von Calcium oder Blei; ferner enthält es öfter die Silicate von Magnesium, Barium, Aluminium und von anderen Metallen. Ein nicht geringeres Interesse beansprucht das Aluminiumsilicat als Hauptmaterial für die Fabrikation der Porcellan- und Thonwaaren.

Was nun die technische Bedeutung des Siliciums und seiner Verbindungen anbetrifft, so ist über das Element selbst in dieser Beziehung nur wenig hervorzuheben. Die Analogie desselben mit dem Kohlenstoff zeigt sich auch darin, dass es in ähnlicher Weise wie dieser mit manchen Metallen Verbindungen eingeht oder beim Schmelzen derselben sich darin auflöst. Es verbindet sich leicht mit Aluminium, Zink, Eisen, Mangan, Kupfer, Platin, dagegen nicht mit Blei. In geschmolzenem Aluminium und Zink löst es sich wie der Kohlenstoff im Gusseisen auf und wird beim Erkalten wieder krystallisirt, beim Aluminium graphitartig, beim Zink diamantartig, abgeschieden. Mit Eisen bildet das Silicium sehr harte, dem Gusseisen und Stahl ähnliche Massen, die bei einem Gehalt von nur $1/2$ p. C. Silicium schwer zu feilen und zu hämmern sind. Mit Kupfer entstehen eigenthümliche, von Deville und Caron als Kupferstahl bezeichnete Verbindungen. Diejenige mit 12 p. C. Silicium ist weiss wie Wismuth, sehr hart, spröde, schmilzt leichter wie Silber; ein Kupfer mit 4·8 p. C. Silicium ist schön hellbronzefarbig, schmelzbar wie gewöhnliche Bronze, etwas weniger hart wie Eisen und wie letzteres bearbeitbar, sehr dehnbar und daraus gefertigter Draht ist mindestens so fest wie Eisendraht. Kieselmangan hat die Farbe eines hellen Gusseisens, ist hart, sehr spröde, an der Luft nicht sehr veränderlich, weniger strengflüssig als reines Mangan und nimmt schöne Politur an. Von Brunner und Wöhler sind Proben mit verschiedenem, bis zu 13 p. C. steigendem Siliciumgehalte dargestellt worden. Platin vereinigt sich mit Silicium, wenn dieses aus Verbindungen abgeschieden wird, z. B. beim heftigen Glühen von Kieselsäure mit Kohle. Es wird dadurch matt, hart und spröde, eine Erfahrung, welche beim Gebrauch von Platintiegeln wohl zu berücksichtigen ist [1]).

Von Wichtigkeit ist die Gegenwart des Siliciums im Eisen. Es macht den Stahl härter und spröder und vermindert, wenn es in irgend erheblicher Menge zugegen ist, seine Festigkeit. Im Roheisen ist es ein nie fehlender Bestandtheil. Im weissen Roheisen übersteigt der Siliciumgehalt selten $1/2$ p. C., graues enthält 3 p. C., ja sogar bis gegen 13 p. C. Grössere Mengen Silicium sind schädlich. Die Gusswaaren aus sehr siliciumreichen Roheisen lassen sich nicht gut weiter bearbeiten, auch lässt sich ein solches Roheisen nur schwierig verfrischen und liefert kaltbrüchiges Stabeisen.

Ein siliciumreiches Roheisen eignet sich dagegen gut für die Stahlbereitung nach dem Bessemerverfahren. Während bei weissem Roheisen sogleich nach dem Chargiren des Apparats eine heftige und reichliche Kohlenoxydgasentwickelung in stossweisen Eruptionen eintritt, dauert

[1]) Vergl. über Siliciummetalle Stölzel, Die Metallurgie, in Bolley's Handbuch der chemischen Technologie.

bei Anwendung siliciumreichen grauen Roheisens die schlackenbildende Periode länger, da die Oxydation des Siliciums längere Zeit in Anspruch nimmt; der ganze Process geht ruhiger und gleichmässiger von Statten.

Nach Samson Jordan[1]) sind folgende Umstände zur Erzeugung eines besonders siliciumreichen Roheisens oder „glatten Roheisens" (*glaced pig*, *fonte glacée*) förderlich. 1) Ein langsamer und sehr heisser Gang des Ofens; heiss, damit die Legirung des Siliciums mit dem Roheisen entstehen könne (dieselbe ist schwerer schmelzbar als die bloss gekohlten Roheisensorten), langsam, damit die Reduction zu Silicium in Gegenwart von Kohlenstoff und Eisen Zeit habe, sich hinreichend reichlich zu vollziehen. 2) Eine Beschickung, welche viel Kieselerde und zugleich sehr viel Thonerde enthält. Die Beschickung darf nicht zu viel Kalk enthalten, damit derselbe nicht wegen seiner Verwandtschaft zur Kieselsäure die Reduction derselben verhindere, und sie muss Thonerde in hinreichender Menge enthalten, damit diese, indem sie die Rolle einer Säure spielt und Aluminate bildet, die basische Wirkung des Kalks noch mehr neutralisire.

Weitere Details über Siliciumeisen gehören in die Beschreibung der Metallurgie des Eisens.

Während, wie wir gesehen haben, das Silicium als Element und in Legirung mit Metallen nur eine untergeordnete Rolle auf dem Gebiete der Technik spielt, kommt seiner Sauerstoffverbindung, der Kieselsäure oder Kieselerde, ein hervorragender Platz unter den technisch wichtigen Stoffen zu. Die Verwerthung der reinen Kieselerde in Form von Quarz, weissem Sand, Feuerstein in der Fabrikation von Glas und Porcellan sowie ihre Verwendung bei der Bereitung des als mächtiges Sprengmittel bekannten Dynamits, zu welchem Zweck dieselbe — meist in Form von Infusorienerde — mit sogenanntem Nitroglycerin getränkt wird, braucht hier nur angedeutet zu werden.

Ebenso bekannt ist es, dass Opal, Amethyst, Carneol und andere Mineralien, welche aus mehr oder weniger reiner Kieselerde bestehen, beliebte Schmucksteine sind. Für den Chemiker besonders werthvoll sind die vortrefflichen Reibschalen, welche aus Chalcedon und Achat angefertigt werden. In dem Hauptsitz dieser Industrie, dem Städtchen Oberstein im Fürstenthum Birkenfeld, wird seit Kurzem von dem Fabrikanten Herm. Stern ein für den Chemiker nicht minder nützliches Geräth erzeugt, nämlich sehr sauber aus Bergkrystall gearbeitete Gewichtssätze von 50 bis 0·1 Gramm. Der Ursprung der Achatschleiferei in Oberstein und Idar reicht bis in das frühe Mittelalter zurück. Als die heimischen Quellen fast erschöpft waren, erhielt die Industrie im Jahre 1834 einen erneuten Aufschwung durch die Zufuhr

---

[1]) Samson Jordan, Compt. rend. LXXVI, 1086; Wagn. Jahresber. 1873, 37.

von Achaten aus dem südlichen Brasilien. In den Jahren 1872 und 1873 wurden in jedem für über 600000 Rmk. rohe Steine öffentlich verkauft. Der jährliche Umsatz ist auf $7\frac{1}{2}$ Mill. Rmk. anzusetzen [1].

Was diese Schleifereien zu leisten vermögen, zeigte ein Object auf der Wiener Ausstellung, eine schöne, vollkommen runde Kugel von Bergkrystall, welche 22 cm Durchmesser hatte und 16 Kg wog, wohl die grösste Kugel, die je aus diesem Material hergestellt worden ist.

Von Wichtigkeit ist es, dass man in neuerer Zeit gelernt hat, die Farben der Achate lebhafter zu machen, oder den Steinen ganz andere Farben zu geben. So gelingt es, gelbe und graue Achate und Carneole durch einfaches Brennen in rothen Carneol umzuwandeln. Das in jenen sich findende Eisenoxydhydrat wird dabei durch die Hitze zu Eisenoxyd. Bisweilen geht dem Brennen eine Beize mit salpetersaurem Eisenoxyd voraus. Durch längeres Digeriren mit Salzsäure werden die Steine schön gelb gefärbt. Blaue Farbenuancen bringt man dadurch hervor, dass man den Stein erst mit Blutlaugensalzlösung beizt und sodann in Eisenvitriol kocht. Zur Hervorrufung von Grün tränkt man die Steine mit Chromsäure und setzt sie dann einer starken Hitze aus. Man hat den Achaten sogar Anilinfarben imprägnirt.

Interessant ist die Geschichte des Schwarzfärbens. Schon im Alterthum wusste man, dass manche Achate, Chalcedone etc. von Flüssigkeiten ziemlich leicht durchdringbar sind und benutzte diese Eigenschaft besonders zum Dunkelfärben. Plinius erzählt, dass man in Arabien Achate finde, die sieben Tage und sieben Nächte in Honig ausgekocht und dann von den Künstlern so zubereitet würden, dass sie Adern, Striche und Flecke erhielten und sich so zum Schmuck sehr eigneten. Das Kochen in Honig geschehe, um den Stein von allem Erdigen und Unreinen zu säubern [2]. Plinius kannte nur die eine Hälfte von dem Geheimniss der Steinschneider. Lessing bemerkt bereits, dass das siebentägige Kochen in Honig das blosse Reinigen nicht zum Zweck haben könne, sondern dass der Honig tiefer einzudringen bestimmt sei [3]. Dass man den eingedrungenen Honig durch Hitze oder durch Säure verkohlen und dadurch dem Stein eine rauchbraune bis pechschwarze Färbung geben könne, war als traditionelles Geheimniss von den römischen Steinschneidern gut bewahrt. Jahrhunderte hindurch kamen die „Römer“

---

[1]) Briefliche Mittheilung von Herm. Stern. [2]) Plinius, Hist. natur. Lib. XXXVII, cap. XII: „*Cochlides quoque nunc volgatissimae fiunt verius quam nascuntur, in Arabia repertis ingentibus glaebis, quas melle excoqui tradunt septenis diebus noctibusque sine intermissione; ita omni terreno vitiosoque decusso purgatam puramque glaebam artificum ingenio varie distribui in venas ductusque macularum, quam maxume vendibili ratione secantium quondamque tantae magnitudinis factas ut equis regum in oriente frontalia ac pro phaleris pensilia facerent. Et alias omnes gemmae mellis decoctu nitescunt, praecipue Corsici in omni alio usu acrimonia abhorrentes.*" [3]) Lessing, Briefe antiquarischen Inhalts Nro. 40.

oder „Romaner" nach Oberstein und Idar, um Steine, mit denen man dort nichts anzufangen wusste, aufzukaufen und in ihrer Heimath zuzubereiten. Nun wollte es der Zufall, dass ein (erst vor einigen Jahren verstorbener) Idarer Handelsmann im Schuldgefängniss zu Paris mit einem solchen „Romaner" zusammentraf und diesem das langbewahrte Geheimniss entlockte, das nun bald zum Gemeingut der Idarer Fabrikanten wurde. Noch heute wird danach verfahren. Man erwärmt die Steine drei Tage lang gelinde mit Honig, der mit Wasser verdünnt ist, wäscht sie sodann und lässt einige Zeit lang käufliche Schwefelsäure bei mässiger Temperatur darauf einwirken [1]).

Das Schleifen der Steine geschieht in der Weise, dass die Schleifer fast horizontal mit der Vorderseite des Körpers auf ausgehöhlten, langen hölzernen Blöcken liegen und mit den Fingern oder mit Holzstäbchen die Steine gegen den tiefer sich sehr rasch drehenden, immer nass gehaltenen Schleifstein drücken. Die Schleifsteine werden aus rothem Vogesen-Sandstein gehauen. Grössere Steine werden vermittelst rotirender Stahlscheiben, deren zugeschärfter Umfang mit Diamantpulver bestrichen ist, zersägt.

Wir übergehen verschiedene altbekannte Nutzanwendungen der Kieselsäure und der kieselsauren Salze, wie die zu optischen Zwecken, zu Schmuckgegenständen u. s. w., und wenden uns zu einem Kieselsäurepräparat, dessen Industrie verhältnissmässig jung ist und dessen technische Bedeutung innerhalb der letzten zehn Jahre nur zugenommen hat, zu dem Wasserglas.

Ueber die Constitution dieses Silicates ist oben schon ein Wort gesagt worden. Die Beobachtung, dass eine Verbindung, welche durch Schmelzen von Kieselsand mit viel Alkali erhalten wurde, an feuchten Orten zerfliesse, wurde bereits um 1640 von v. Helmont gemacht, ebenso die, dass Säuren aus dieser Flüssigkeit die Kieselerde mit ihrem ursprünglichen Gewicht wieder niederschlagen. Porta hat schon 1567 in seiner *Magia naturalis sive de miraculis rerum naturalium* darauf aufmerksam gemacht, dass sich der Bergkrystall mit Weinsteinsalz zu einem klaren Glase schmelzen lasse; dass es der Kieselstein thue, sagt Agricola in seiner Schrift *de re metallica*. Glauber stellte im Jahre 1648 ein zerfliessliches Alkalisilicat durch Schmelzen von Kieselerde und Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) dar und nannte es *oleum* oder *liquor silicum*, Kieselfeuchtigkeit [2]). Im Jahre 1818 entdeckte Professor v. Fuchs in München eine Verbindung von Kieselsäure mit Alkali, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel $K_2O . 4 SiO_2$, beziehungsweise $Na_2O . 4 SiO_2$ ausgedrückt wird. Dieser Ueberschuss von Kieselsäure, der dieser Verbindung gegenüber dem normalen Metasilicat

---

[1]) G. Lunge, Die Halbedelsteine aus der Familie der Quarze. Kreuznach 1868, S. 63 u. 97. [2]) Kopp, Geschichte der Chemie IV, 72.

zu eigen ist, verhindert zwar nicht ihre Löslichkeit in Wasser, wohl aber ihre Zerfliesslichkeit an der Luft. Der Körper erhielt die Bezeichnung „Wasserglas".

In der Zeitschrift des Oesterreichischen Ingenieurvereins 1862, Seite 229 theilt C. Kohn mit, dass die berühmte Entdeckung des Wasserglases schon im Jahre 1520 gemacht worden sei. Kohn schreibt: „Ein alchymistisches Manuscript von Basilius Valentinus zeigt gelegentlich einer Vorschrift, Gold und Silber zu machen, dass ihm die Kunst, kaltflüssiges Glas zu machen, nicht unbekannt war. Leo theilt die Vorschrift im Auszuge mit: „Nehme Weinstein, calcinire solchen in einem Schmelztiegel, lauge solchen mit heissem Wasser aus, filtrire diese Lauge durch Filz, damit solche recht hell und klar werde; wird sie alsdann in einem eisernen Kessel eingekocht, so bleibt ein Salz; dieses ist *Sal Tartari* oder zu deutsch Weinsteinsalz. Man nimmt hiervon ein Pfund, lässt solches im Windofen in einem Schmelztiegel fliessen, trage nach und nach ein Pfund gesiebten Kieselsteinpulvers hinzu, lasse alles wohl schmelzen und langsam erkalten; sonach wird der Tiegel zerschlagen, die Materia gröblich zerstossen und in einer Glasschale im Keller oder freier Luft zerfliessen lassen. Dieses ist der Liquor Silicii. Bei der Schmelzung dieser Kieselsteine mit dem Sal alcali des Weinsteins verbindet sich die Erde des Kiesels mit dem Salze und fliessen mit einander zu einem fetten öhlichten Liquor, die groben Rückstände sind unbrauchbar. In der Sonne oder Digerirwärme trocknet dieser Liquor wieder ein und lässt sich zu einer Petrification des Holzes oder der Bausteine verwenden, soll aber aus gemachter längerer Erfahrung schlecht sein." — In den gedruckten Schriften, welche dem Basilius Valentinus zugeschrieben werden, hat der Berichterstatter keine Andeutung finden können, welche zu der Annahme berechtigt, dass diesem die Kenntniss der Bereitung und Anwendung des Wasserglases bekannt gewesen sei. Auch erregt der ganze Tenor obiger Vorschrift an der Authenticität derselben einigen Zweifel. Den gleichen Zweifel äussert in einer brieflichen Mittheilung Professor Kopp. Der gelehrte Geschichtschreiber der Chemie fügt noch hinzu: „Auch die Zeitangabe 1520 passt zu keiner der unsicheren Angaben oder Annahmen, die man über die Zeit des Basilius Valentinus findet; alles die bezeichnete Persönlichkeit Betreffende ist übrigens sehr ungewiss."

Das Wasserglas, welches Kali als Basis hat, wird nach Fuchs[1]) so bereitet, dass ein Gemenge von 45 Thln. Quarz, 30 Thln. Potasche und 3 Thln. Holzkohlenpulver 5 bis 6 Stunden lang geschmolzen wird, bis die Schmelze ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wird das Glas gepulvert, in einen eisernen Kessel, in welchem sich das fünf- bis

---

[1]) Fuchs, Dingl. pol. J. CXLII, 365 u. 427.

sechsfache Gewicht des Glases an Wasser im Kochen befindet, portionenweise eingetragen und endlich so lange, etwa 3 bis 4 Stunden, unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis Alles gelöst ist und auf der Oberfläche eine fadenziehende Haut sich zeigt[1]). Wenn Schwefelkalium in der Lösung ist, so wird dasselbe durch Zusatz von Kupferoxyd entfernt. Der Zusatz von Kohle soll die vollkommene Austreibung der Kohlensäure, deren Gegenwart später von Nachtheil ist, durch Reduction derselben zu Kohlenoxyd bewirken und ausserdem die Schmelzung beschleunigen.

Für die Bereitung des Natriumwasserglases giebt v. Fuchs folgende Vorschrift: 45 Thle. Quarz, 23 Thle. wasserfreies Natriumcarbonat, 3 Thle. Holzkohlenpulver sind zusammenzuschmelzen. Nach Buchner[2]) ist ein Gemenge von 100 Thln. Quarz, 60 Thln. wasserfreien Glaubersalzes, 15 bis 20 Thln. Holzkohlenpulvers wohlfeiler.

O. Schür[3]) in Stettin giebt folgende Vorschriften zur Darstellung von Natron- resp. Kaliwasserglas nebst Preisangabe:

I. Natronwasserglas.

90	Kg	weisser Sand (mit 99 p. C. Kieselsäure)	2·70 Rmk.
50	„	weisse Jarrowsoda zu 52 p. C. . . .	15·00 „
1·5	„	pulverisirte Holzkohle	0·30 „
141·5	Kg		18·00 Rmk.

Dies Gemisch lieferte ihm 112·5 Kg Wasserglas.

II. Kaliwasserglas.

90	Kg	weisser Sand	2·70 Rmk.
62·5	„	ordinäre Potasche zu 90 p. C.	33·75 „
1·5	„	pulverisirte Holzkohle	0·30 „
154	Kg		36·75 Rmk.

Dies Gemisch lieferte 112·5 bis 115·0 Kg Wasserglas.

Eine Methode, die weniger kostspielig ist, als das Schmelzen von Soda mit Kieselerde ist die folgende von Gossage[4]) aufgefundene. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass Kochsalz bei hoher Temperatur in Gegenwart von Wasserdampf durch Kieselsäure unter Bildung von Wasserglas und Entwickelung von Salzsäure zersetzt wird. Diese Operation führt Gossage in einem Schachtofen aus, in welchem Feuerstein durch die Feuerungsgase eines seitlich angebrachten Feuers

[1]) W. Stein, Die Glasfabrikation. Braunschw. S. 9. [2]) Buchner, Dingl. pol. J. CXLIII, 45. [3]) O. Schür, Praxis der Hohlglasfabrikation. Berlin 1867; Wagn. Jahresber. 1867, 344. [4]) Gossage, Bull. Soc. d'Encour. 1867, 478; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 245.

erhitzt wird. Als Feuerung dient ebenfalls ein Schachtofen, der mit Holzkohle gefüllt ist und der mit heissem und wasserdampfgeschwängertem Winde betrieben wird. Die Flamme streicht, ehe sie in den zweiten Ofen tritt, über eine Lage Kochsalz. Dies verflüchtigt sich, und so mit Kochsalzdämpfen und Wasser beladen, gelangen die Feuergase in den oberen Theil des mit Flint gefüllten Ofens, den sie nach unten durchstreichen. Der Flint wird allmählich aufgelöst, das gebildete Wasserglas fliesst in dem Ofen nieder und wird durch eine unten angebrachte Oeffnung abgelassen, während die gebildete Salzsäure durch eine zweite Oeffnung, mit den Verbrennungsproducten gemengt, den Condensationsgefässen zugeführt wird. Die Flints werden in dem Maasse, als sie verschwinden, von oben nachgefüllt, der Process ist ein continuirlicher, analog dem Hohofenprocess. Das so gewonnene Wasserglas soll besonders zur Erzeugung von Soda dienen (s. unten S. 312).

Nach einem ähnlichen Princip stellt A. Ungerer [1]) ein sehr kieselsäurereiches Natriumsilicat für die Glasfabrikation dar. Er benutzt einen Flammofen, dessen Sohle aus feuerfesten Backsteinen von beinahe reinem Quarz besteht, welche lose ohne Bindemittel zusammengestellt sind. Die Fugen werden mit feinerem Quarzsand ausgefüllt. Diese Steine stehen unter einem Blechkasten auf einer Schicht Kies. In den Kasten wird durch eiserne Röhren Wasserdampf geleitet, welcher, durch den Blechkasten beschränkt, die Beschickung gleichmässig durchdringt. Sobald der Ofen zu dunkler Rothgluth erhitzt ist, wird ein Gemisch von 1 Thl. Kochsalz und 2 Thln. Glassand 7·5 bis 10 cm hoch auf dem Herde ausgebreitet. Durch die Röhren wird dann Dampf unter die Herdsohle geleitet. Es entwickeln sich alsbald reichliche Mengen von Salzsäure. Wenn diese Entwickelung aufgehört hat, wird der Ofen entleert. Nach etwa einer Stunde ist dies der Fall. Die Beschickung ist dann zu einer zusammengebackenen, krümlichen Masse geworden. Dieses Natriumsilicat soll besonders ein für die Glasfabrikation sehr brauchbares Material sein. (Vergl. unten S. 312.)

Ein anderer Weg zur Darstellung von Natronwasserglas wird in der Fabrik von Kuhlmann in Lille eingeschlagen. Feuersteinpulver wird in eisernen Kesseln unter einem Druck von 7 bis 8 Atmosphären in starker Natronlauge gelöst. Auch Liebig, der ebenso wie Kuhlmann den hohen Werth des Wasserglases mit dem ihm eigenen umfassenden Blick von vornherein erkannte, beschäftigte sich mit der Darstellung desselben auf nassem Wege. Er empfahl als ein unübertreffliches Material dazu die Infusorienerde, die zwischen 80 und 90 p. C. reiner Kieselerde enthaltenden fossilen Panzer von Bacillarien und anderen mikroskopischen Infusorien, wovon ein grosses Lager bei

[1]) A. Ungerer, Dingl. pol. J. CXCVII, 343; Wagn. Jahresber. 1870, 276.

Oberohe in der Lüneburger Haide sich befindet. Liebig[1]) schreibt vor, die Erde zunächst zu glühen, um einige organische Reste zu entfernen. Die Erde löst sich dann fast vollständig in Natronlauge. Ungelöst bleibt nur eine kleine Menge Sand und es bildet sich ein geringer Absatz, der aus Thonerde, Eisenoxyd und Kalk besteht. Es sind 74·5 Gewthle. rohe calcinirte Soda oder 97 Gewthle. Potasche in der fünffachen Menge Wasser zu lösen und mit 56 Gewthln. gelöschtem oder 42·5 Gewthln. gebranntem Kalk zu kochen. Sobald die Lauge auf ein Vol.-Gew. von 1·5 eingedampft ist, setzt man 120 Gewthle. Infusorienerde zu. Man erhält dann 240 bis 245 Gewthle. Wasserglasgallerte, welche 46 bis 47 p. C. trocknes Natronwasserglas, resp. 58 p. C. trocknes Kaliwasserglas enthält. Ersteres besteht aus 73 p. C. Kieselsäure und 27 p. C. Natron, letzteres aus 66 p. C. Kieselerde und 34 p. C. Kali.

Ueber die Verwendbarkeit der Infusorienerde von einem anderen später erschlossenen Fundort bei Hützel im Amte Soltau, ebenfalls in der Lüneburger Haide belegen, machte Sauerwein[2]) Mittheilung. Die Zusammensetzung der Erde stimmt einigermaassen mit der von Oberohe überein und lässt sich ebenso wie diese leicht auf Wasserglas verarbeiten. Da die von dem Absatz abgegossene Lauge immer noch durch sehr fein suspendirte Theile getrübt ist, so ist die Lauge nach Liebig's Angabe noch mit Kalkwasser zu versetzen. Man fügt davon etwa $^4/_5$ vom Gewicht der angewendeten Infusorienerde hinzu. Sodann wird die Lösung langsam zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der leicht von der alsdann völlig klaren Lösung zu trennen ist. Diese Wirkung des Kalkwassers ist der des Eiweisses analog, womit man trübe Pflanzensäfte zu klären pflegt.

Der berühmte Entdecker des Wasserglases, v. Fuchs, beschreibt in einer kurz vor seinem Tode veröffentlichten ausführlichen Abhandlung[3]) ausser dem Kalium- und Natriumwasserglas noch zwei Arten, das Doppelwasserglas, welches als alkalische Basis sowohl Kali als auch Natron enthält, und das Fixirungswasserglas. Zur Bereitung des Doppelwasserglases sind nach ihm 100 Gewthle. Quarzpulver, 28 Gewthle. gereinigte Potasche, 22 Gewthle. calcinirter Soda, 6 Gewichtsthle. Holzkohlenpulver zusammenzuschmelzen. Es lässt sich ferner erhalten durch Schmelzen von Quarz mit Seignettesalz (Kalium-Natrium-Tartrat, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$); auch aus gleichen Moleculen Kalium- und Natriumnitrat und Quarz; endlich aus gereinigtem Weinstein, Natriumsalpeter und Quarz[4]). Es ist merklich leichter schmelzbar sowohl als das Kalium- wie als das Natriumwasserglas. Zum

---

1) J. v. Liebig, Dingl. pol. J. CXLIII, 210. 2) Sauerwein, Monatsblatt des Gewerbevereins für das Königreich Hannover. 1863, Nro. 1 u. 2; Dingl. pol. J. CLXXII, 396; Wagn. Jahresber. 1864, 259. 3) v. Fuchs, Dingl. pol. J. CXLII, 368. 4) Wagner, Handbuch der chem. Technologie, 9. Aufl., S. 340.

technischen Gebrauch kann man auch 3 Volume concentrirter Kaliumwasserglaslösung mit 2 Volumen concentrirter Natriumwasserglaslösung mischen.

Fixirungswasserglas nennt v. Fuchs eine Mischung von mit Kieselerde vollkommen gesättigtem Kaliumwasserglas mit Natriumkieselfeuchtigkeit, liquor silicium, welche durch Zusammenschmelzen von 3 Gewthln. calcinirter Soda und 2 Gewthln. Quarzpulver zu erhalten ist. Es findet ausschliesslich zum Fixiren der Farben in der Stereochromie Anwendung.

Man kann das Wasserglas — wenigstens das Kaliumwasserglas — in festem Zustande erhalten, wenn man die concentrirte Lösung mit $^1/_4$ ihres Volums an starkem Weingeist versetzt. Der gallertartige Niederschlag, der dann entsteht, zieht sich nach Verlauf von ein paar Tagen stark zusammen und legt sich dem Boden des Gefässes fest an. Die überstehende Flüssigkeit, welche Spuren von Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid und Schwefelkalium enthält, wird abgegossen, der Niederschlag mit kaltem Wasser etwas gewaschen und ausgepresst. Man erhält das Wasserglas so in festem, sehr reinem und mit Kieselsäure vollkommen gesättigtem Zustand. In Wasser ist es wieder leicht löslich. Das Natriumwasserglas wird nicht sogleich von Weingeist gefällt.

Fein gepulvertes Wasserglas giebt durch Kochen mit Wasser die Auflösung, welche unter dem Namen präparirtes Wasserglas geht. Diese Lösung kommt im Handel 33grädig und 66grädig vor, d. h. 33 resp. 66 p. C. festes Wasserglas enthaltend. Von Säuren, selbst schon von Kohlensäure, wird die Wasserglaslösung leicht zersetzt; es scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus. Die Lösung muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft der Wasserglaslösung ist die zu kitten und zu binden. Poröse mineralische Substanzen erlangen dadurch grössere Dichtigkeit, einen stärkeren Zusammenhang, sie werden in harte steinartige Massen verwandelt, wobei das Wasserglas in Wasser unlöslich wird. So verhalten sich besonders alle Gegenstände aus gebranntem Thon: Thonplatten, Backsteine, Dachziegel, Ofenplatten, Töpferwaaren, ferner auch lockerer Kalk, Sandstein, Holzwerk und dergl.

Das Wasserglas zeigt sich so gewissermaassen als ein mineralischer Leim. Ein gut bindendes Gemenge von pulverförmigen und sandartigen Körpern mit Wasserglas bildet den Wasserglasmörtel. Es liegt auf der Hand, dass ein solcher der vielseitigsten Anwendung fähig ist.

Kohlensaurer Kalk wird durch Wasserglas gleichsam verkieselt. Wenn Kreide mit der Lösung getränkt wird, so entsteht eine sehr compacte, marmorharte Masse. Nach Liebig und Pettenkofer findet bei diesem Erhärten keine chemische Wechselwirkung statt, keine Umsetzung der Bestandtheile zu Calciumsilicat und Kaliumcarbonat.

Fuchs[1]) meint, das Wasserglas gehe mit dem Calciumcarbonat eine schwache moleculare Verbindung ein, zumal ähnliche Doppelverbindungen im Mineralreich vorkommen; der Cancrinit z. B. sei eine Doppelverbindung von Nephelin (Thonerdesilicat) mit kohlensaurem Kalk. Wasser nimmt aus der mit Wasserglas erhärteten Kreide keine bemerkenswerthe Menge von Kaliumcarbonat auf.

Dolomit übertrifft den Kalkstein noch hinsichtlich der bindenden Kraft. Calciumphosphat (Knochenerde) giebt mit Wasserglas eine sehr compacte Masse, ohne dass eine chemische Einwirkung dabei statt hat. Wird Wasserglas mit Aetzkalk oder gelöschtem Kalk vermischt, so kommt es schnell zum Gerinnen und trocknet dann langsam zu einer ziemlich harten Masse aus. Hierbei bildet sich Calciumsilicat und Kali wird ausgeschieden. Quarz zeigt keine Adhäsionsneigung zum Wasserglas. Nur wenn das Quarzpulver vorher mit etwas an der Luft zerfallenem Kalk gemengt und hierauf mit Wasserglas imprägnirt wird, erhält man eine harte Masse. Gebrannter Thon und gebrannte Porcellanerde erhärten nicht stark mit Wasserglas, während damit imprägnirte poröse Gegenstände von gebranntem Thon sehr fest werden. Zinkoxyd und Magnesia besitzen eine starke bindende Kraft. Es findet hierbei eine chemische Einwirkung dieser Körper auf das Wasserglas statt, indem sich die Kieselerde mit einem Antheil Kali, mit der Magnesia oder dem Zinkoxyd verbindet und zugleich etwas Kaliumcarbonat gebildet wird. Das Product der Einwirkung des Zinkoxyds widersteht dem Wasser vollkommen. Es ist nützlich einen Zuschlag davon zu weniger gut bindenden Massen zu machen. Wie die Magnesia, so ist auch die Magnesia alba ein vorzügliches Bindemittel.

Wird Gyps mit Wasserglas zusammengerieben, so geräth er sofort ins Stocken; beim Austrocknen wittern grosse Mengen von Kalium- oder Natriumsulfat aus, und nach dem Trocknen ist die Masse kaum fester als gewöhnlicher Gyps. Hieraus geht hervor, dass aus Gyps gefertigte Gegenstände mit Wasserglas nicht imprägnirt werden können, indem es wegen des Stockens in dieselben nicht eindringen kann.

Aus diesen Eigenschaften des Wasserglases ergiebt sich eine Reihe nützlicher Verwendungen desselben.

Es dient zur Herstellung von Kitt für Steine, Glas, Porcellan und dergl. Schwartze[2]) empfiehlt einen sehr hart werdenden Kitt aus Braunstein und Zinkweiss mit Wasserglaslösung angemacht. R. Böttger[3]) beschreibt die Bereitung farbiger, rasch erhärtender Kitte. Es ist 33grädige Natriumwasserglaslösung mit feiner Schlemm-

---

[1]) v. Fuchs a. a. O. [2]) Schwartze, Leipziger Blätter für Gewerbe, I, 132; Wagn. Jahresber. 1866, 648. [3]) Böttger, Jahresber. des physikal. Vereins in Frankf. a. M. 1868/1869, 80; Wagn. Jahresber. 1870, 684.

kreide recht innig zu einer dicken plastischen Masse zusammenzurühren. Diese erhärtet nach 6 bis 8 Stunden zu einer Masse von ausserordentlicher Festigkeit. Durch gleichzeitigen Zusatz gefärbter Stoffe erhält man Kitte von verschiedenen Farben. So liefert der Zusatz von Schwefelantimon eine schwarze Kittmasse, die sich nach dem Festwerden mit einem Achatstein poliren lässt und dadurch ein metallisches Ansehen erhält. Mit *Limatura ferri* erhält man einen grauschwarzen Kitt, mit Zinkstaub eine ausserordentlich fest werdende graue Masse, die sich poliren lässt und dann die glänzende weisse Farbe des metallischen Zinks annimmt, und welche ebenso fest an Metallen wie an Stein und Holz haftet. Kohlensaures Eisenoxydul giebt einen hellgrünen, Chromoxyd einen dunkelgrünen, Kobaltblau einen blauen, Mennige einen orangefarbenen, Zinnober einen hochrothen, Carmin einen violetten Kitt. Schlemmkreide allein liefert mit Wasserglaslösung einen weissen Kitt, Schwefelantimon und *Limatura ferri* zu gleichen Maasstheilen, einen schwarzen von sehr grosser Festigkeit, Zinkstaub und *Limatura ferri* zu gleichen Maasstheilen einen steinhart werdenden dunkelbraunen Kitt.

Eine sehr wichtige Anwendung findet das Wasserglas zur Herstellung von künstlichen Steinen. Es lassen sich dazu allerlei Rückstände der Grossindustrie verwenden. So stellt Thomas [1]) künstliche Steine in der Weise dar, dass er die Sodarückstände (aus Schwefelcalcium bestehend) mit gerösteten Pyriten, den Kiesabbränden der Schwefelsäurefabrikation, innig mengt, das Gemenge mit concentrirter Wasserglaslösung zu einem Brei anrührt und daraus Ziegel formt, die nach dem Trocknen sehr hart sind und dem Wasser widerstehen.

Am meisten verbreitet sind Ransome's künstliche Steine, die besonders in England, Indien und Amerika immer mehr und mehr gebraucht werden. Sie werden auf folgende Weise hergestellt [2]). Es wird Wasserglaslösung durch Auflösen von Feuerstein in Natronlauge von 1·12 specif. Gew. in geschlossenen Kesseln unter Dampfdruck von 4·25 bis 4·50 Kg pro qcm bereitet. Die entstandene Lösung von 1·2 Vol.-Gew. wird nach erfolgter Klärung durch Dampfröhrenheizung bis zum Vol.-Gew. von 1·7 concentrirt, und diese zähe Flüssigkeit wird mit Sand, der je nach Bestimmung der Producte verschiedenartig ist, zuweilen auch unter Zusatz von Kalkpulver, vermischt. Der frische Sand wird so vorbereitet, dass er zunächst durch einen Elevator in das obere Ende eines geneigten, sich drehenden Blechcylinders gehoben und durch einen hineingeblasenen Strom heisser Luft rasch getrocknet

---

[1]) Thomas, Chem. News 1864, 82; Bull. Soc. chim. 1864, I, 297.
[2]) Engineering, Aug. 1868, 143; Dingl. pol. J. CXCII, 121; Wagn. Jahresber. 1869, 371.

wird. Durch Sieben wird er sodann in die verschiedenen Korngrössen sortirt und, wenn nöthig, feiner gepulvert. Je nach dem Zwecke der künstlichen Steine kommen auf 1 Vol. Wasserglas 18 bis 24 Volume Sand. In einer zweckmässig construirten Mühle wird in drei Minuten die Mischung zu einer vollständig gleichartigen Masse bewerkstelligt. Dieses plastische Gemisch wird nun, wie bei gewöhnlichen Backsteinwaaren, in Formen gepresst. Sodann werden die aus den Formen gehobenen Gegenstände behutsam in eine Lösung von Chlorcalcium gebracht. Hier erlangen sie rasch einen Härtegrad, der ein bequemes Transportiren gestattet. Zum Zweck dieser Imprägnirung mit Chlorcalcium wird beim Formen der Gegenstände ein Loch bis in die Mitte derselben aufgespart, in welches das Rohr einer Luftpumpe geschoben werden kann. Wird dann die Luft verdünnt, so saugt der Stein die über seine Oberfläche gegossene Flüssigkeit rasch ein. Kleinere Gegenstände werden mit einer Giesskanne besprengt. Nach diesem ersten Erhärten gelangen die Steine in eine durch Dampfröhren auf 100° erhitzte Chlorcalciumlösung von 1·4 Vol-Gew., welche die Luft vollständig austreibt und die chemische Umsetzung vollendet. Hierbei bildet sich Calciumsilicat, welches die Sandkörner verkittet, und Chlornatrium, welches durch Auswaschen mit frischem Wasser entfernt wird. Das Trocknen der Gegenstände ist der letzte Process. Als vorzügliche Eigenschaften derselben sind die Schärfe der Formen, die Gleichmässigkeit der Farbe und physikalischen Beschaffenheit, sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, Frost und Hitze hervorzuheben.

Ein Nachtheil des Verfahrens liegt in dem Auswaschen des Chlornatriums aus den Steinen. Es leuchtet ein, dass dasselbe bei Herstellung grosser Blöcke viel Zeit erfordert; bei nachlässigem Auswaschen entstehen leicht Auswitterungen von Chlornatrium, welche das Aussehen des Steines, und selbst seine Festigkeit und Dauerhaftigkeit beeinträchtigen. Ransome[1]) hat sich nun bemüht, dies Auswaschen überflüssig zu machen und befolgt neuerdings das folgende Verfahren. Aus einem Gemisch von gewöhnlichem Sand, Portlandcement, gemahlenem kieselsauren Kalk und etwas Kieselerde, die in Aetznatron bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist, stellt er mit Natronwasserglas eine Masse dar, die genügend lange plastisch bleibt, um leicht beliebige Formen auszufüllen, allmählich aber hart wird und in einen Stein übergeht, welcher der Hitze und Kälte widersteht, gegen Feuchtigkeit gänzlich undurchdringlich ist und nach den bisherigen Erfahrungen mit der Zeit an Härte immer mehr zunimmt. Die hierbei stattfindenden chemischen Reactionen erklärt Ransome in folgender Weise. Wird der Portlandcement, der aus Thonerdesilicat und Kalk

[1]) Ransome, Engineering 1871, 31; Dingl. pol. J. CXCIX, 409; Wagn. Jahresber. 1871, 502.

besteht, mit Natriumwasserglas zusammengebracht, so zersetzt sich letzteres derart, dass seine Kieselsäure mit dem Kalk des Portlandcements Calciumsilicat liefert, während Aetznatron frei wird. Letzteres verbindet sich aber sofort wieder mit der löslichen Kieselerde, die einen Bestandtheil der Masse bildet, und giebt so wieder Natriumsilicat, das wieder durch den Kalk des Portlandcements zersetzt wird u. s. w. Würde bei jeder Zersetzung des kieselsauren Natriums die gesammte Menge Aetznatron frei, so würde der beschriebene Process so lange vor sich gehen, als lösliche Kieselsäure vorhanden ist, mit der sich das Aetznatron verbinden kann, oder bis kein unverbundener Kalk mehr vorhanden ist, um das Natriumsilicat zu zersetzen. In Wirklichkeit aber scheint nicht das ganze Aetznatron jedes Mal wieder frei zu werden, vielmehr scheint ein Calcium-Natriumsilicat zu entstehen, von dem eine kleine Menge bei jeder Zersetzung zurückbleibt. In Folge dessen wird allmählich die ganze Menge Aetznatron gebunden. Mittelst dieses Verfahrens stellt Ransome marmorartige Steine und durch Zusatz von Quarzstückchen und etwas Eisenoxyd granitartige her, die sich sehr gut poliren lassen, während sie vor den natürlichen den Vorzug haben, dass sie sich leicht in jede beliebige Form bringen lassen.

Noch in mancherlei anderer Weise hat man für künstliche Steine, mit deren Darstellung man sich besonders in den Vereinigten Staaten in den letzten Jahren vielfach beschäftigt hat, das Wasserglas nutzbar zu machen gewusst. So bereitet zu diesem Zwecke J. Ordway in Jamaica Plains, New-York, ein Gemisch von 30 Gewthln. Quarzsand und 1 Gewthl. Bleioxyd mit 10 Gewthln. Wasserglas, dem er geeignete Farbstoffe zusetzt. Die Masse wird in Formen gebracht und dann zwei Stunden lang der Rothgluth ausgesetzt [1]).

Ott in New-York [2]) mischt hydraulischen Cement und Kalk mit Wasserglas und fügt ein Gemisch von hydraulischem Cement und geglühtem Dolomit, welcher indess, damit der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure nicht verliere, nicht über 400° erhitzt worden ist, hinzu. Der steife Teig wird in Formen gepresst und ohne Erhitzung getrocknet; er soll Steine von bedeutender Härte liefern.

Die Victoria Stone Company in London fabricirt nach einem Verfahren von Highton [3]) künstliche Steine in der Weise, dass kleine Granitbruchstücke mit hydraulischem Cement gemischt werden und das Ganze nach dem Erhärten in Wasserglaslösung getaucht wird. Es werden 4 Gewthle. Granit (Abfälle aus Granitbrüchen) mit 1 Gewthl. Portlandcement gemischt und mit Wasser ein Teig angemacht. Diese Masse wird in Formen gebracht, in denen sie etwa vier Tage lang bleibt.

---

[1]) Deutsche Industrieztg. 1872, 213. Patent von 1870. [2]) Loc. cit. Patent von 1872. [3]) H. Highton, Deutsche Industrieztg. 1870, 233; Wagn. Jahresber. 1870, 367.

Alsdann lässt man dieselbe zwei Tage lang mit einer Lösung von Natronwasserglas in Berührung. Letztere wird aus einem weichen Mineral von etwa 25 p. C. Kieselsäuregehalt bereitet, von dem sich eine bedeutende Ablagerung in der Kalksteinformation bei Farnham in Surrey findet und welches von kalter Natronlauge leicht gelöst wird. Wird nun die Natronlauge mit dem Pulver dieses Steins und dem Gemisch von Granit und Cement zusammengebracht, so absorbirt der Cement die Kieselsäure aus dem Wasserglas, das frei werdende Natron aber löst gleich wieder Kieselsäure aus dem Farnhamsteine. Es ist also das Natron das Vehikel, welches die Kieselsäure des Farnhamsteins auf den Cement überträgt. Das erzeugte Product führt den Namen „Victoriastein" oder „versteinerter Concret" und findet seine hauptsächliche Verwendung zu Fliesen, Bausteinen, Gossensteinen, Kaminsimsen, Thürschwellen, Treppenstufen und dergleichen; für feinere Gegenstände ist es weniger geeignet. Als Pflaster in 5 cm dicker Schicht hat es sich in London und anderen Städten sehr gut bewährt. Die Festigkeit des Victoriasteines ist einige Monat nach der Herstellung bedeutend grösser als kurz nach derselben.

Wie man nun in beschriebener Weise mit Hilfe von Wasserglas künstliche Steine hergestellt hat, so hat man auch durch einfachen Anstrich damit Steinen und Mörtelwänden eine grössere Festigkeit gegeben. In Bezug auf erstere ist dies namentlich für Kunstsachen, für öffentliche Denkmäler nicht ohne Wichtigkeit. In einem Berichte des Generaldirectors der königlichen Museen zu Berlin, von Olfers, an das Handelsministerium aus dem Jahre 1864 wird die Prüfung von Proben von Granit, Marmor und Sandstein mitgetheilt, welche acht Jahre vorher mit Wasserglaslösung behandelt waren. Zur besseren Prüfung waren die Steintafeln streifenweise von Wasserglas frei gelassen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die ursprüngliche Farbe an den getränkten Stellen sich heller und reiner erhalten hatte. Der Unterschied in Bezug auf Härte war allerdings kein bedeutender. Die Marmordenkmäler der Generäle Bülow und Scharnhorst in Berlin sind 1856 resp. 1858 mit Wasserglaslösung getränkt und haben sich, wie v. Olfers berichtet, besser als andere Marmorstatuen gehalten. Die Marmorfiguren von Zieten und Fürst Leopold von Dessau, welche früher den Wilhelmsplatz in Berlin schmückten und bei ihrer Ersetzung durch Bronzedenkmäler in das Cadettenhaus übergeführt wurden, waren im Jahre 1856 mit Wasserglaslösung getränkt. Bei einigen nach ihrer Uebersiedelung nothwendig gewordenen Reparaturen zeigte die Oberfläche eine sehr grosse Härte. Die Marmorgruppen auf der Schlossbrücke zu Berlin sind im Jahre 1861 mit Wasserglas behandelt. Ziegelsteine der St. Michaeliskirche daselbst, welche 1860 getränkt wurden und der Witterung voll ausgesetzt sind, zeigen noch jetzt eine sehr harte Oberfläche, welche der Witterung vollkommen widerstanden

hat. Wie der Berichterstatter aus kundiger Quelle erfährt, wird indess ein in gewissen Zeiträumen erneuter Wasserglasanstrich der Marmordenkmäler in Berlin nicht für erforderlich erachtet. In neuerer Zeit hat das Verfahren ziemlich allgemein Eingang gefunden, bei Häusern mit Sandsteinfaçaden die letzteren mit Wasserglas zu tränken. Es ist dies z. B. auch bei dem Nationalmuseum in Berlin geschehen. Dadurch, dass dem Wasserglas gewisse rothbraune Mineralfarben zugesetzt werden, ruft man zugleich einen angenehm warmen Farbenton hervor.

Diese Wirkungen des Wasserglases führen uns zu einer der interessantesten Anwendungen desselben, durch welche die Malerei, besonders die Monumentalmalerei mit einer Technik bereichert ist, welche die bisher gebräuchlichen Malarten an Solidität weit übertrifft — wir sprechen, wie Jeder bemerkt, von der Art von Malerei, welcher v. Fuchs den Namen Stereochromie (von στερεός, fest, und χρῶμα, die Farbe) gegeben hat [1]). Bei dieser Malerei, um welche sich im Verein mit v. Fuchs die Maler W. v. Kaulbach und Echter besondere Verdienste erworben haben, bildet das Wasserglas das Bindemittel der Farben und ihrer Grundlage. Bei der Stereochromie auf Wandflächen ist von besonderer Wichtigkeit die richtige Bereitung des Mörtelgrunds, wobei der Untergrund und der Obergrund zu unterscheiden ist. Der erste Bewurf oder Untergrund wird mit Kalkmörtel gemacht. Dieser Bewurf bleibt mehrere Tage hindurch der Luft ausgesetzt, damit er einerseits austrockne, andererseits Kohlensäure aus der Luft anziehe. Sodann wird der Mörtel mit Wasserglas getränkt. Man wendet dazu Natriumwasserglas an, oder Doppelwasserglas, welches mit soviel Natriumkieselfeuchtigkeit versetzt ist, dass es nicht opalisirt, sondern ganz klar ist. Nachdem der Untergrund so befestigt worden ist, wird der Obergrund, welcher das Bild aufnehmen soll, ungefähr 2 mm dick möglichst eben aufgetragen. Er ist von ähnlicher Beschaffenheit wie der Untergrund. Beim Austrocknen desselben bildet sich eine dünne Schicht von kohlensaurem Kalk. Von diesem, welcher das Einsaugen der Wasserglaslösung verhindern würde, wird der getrocknete Grund durch Reiben mit einem scharfen Sandstein befreit. Zugleich erhält er dadurch die zum Malen erforderliche Rauhheit. v. Fuchs empfiehlt auch, statt den kohlensauren Kalk durch Abreiben zu entfernen, denselben durch Waschen mit verdünnter Phosphorsäure zu zersetzen. Der dadurch entstehende phosphorsaure Kalk bindet gut mit dem Wasserglas. Dies wird jetzt dem Obergrund imprägnirt, um ihm die gehörige Consistenz zu geben und ihn mit dem Untergrunde zu verschmelzen. Sobald er wieder trocken ist, werden die Farben mit reinem Wasser aufgetragen. Schliesslich werden die Farben fixirt, indem das oben erwähnte Fixirungs-

[1]) v. Fuchs, Dingl. pol. J. CXLII, 368.

wasserglas auf die Fläche gespritzt wird. Es muss dasselbe angespritzt werden, da die Farben, welche nur schwach haften, den Gebrauch eines Pinsels nicht gestatten. Es geschieht das Anspritzen mittelst einer von Schlotthauer erfundenen und von v. Pettenkofer verbesserten Staubspritze, welche die Wasserglaslösung zu einem feinen Regen oder Staub vertheilt. Sind die Farben gut fixirt, so ist das Gemälde fertig. Diese Methode ist besonders von v. Kaulbach entwickelt worden; das Hauptwerk des unvergleichlichen Meisters, die grossen Wandgemälde im Treppenhause des neuen Museums zu Berlin, ist in stereochromischer Manier hergestellt.

Als Malgrund empfiehlt v. Fuchs an die Stelle des gewöhnlichen Mörtels einen Wasserglasmörtel zu setzen, der aus einem Gemenge von Wasserglaslösung mit gepulvertem Marmor, Dolomit, Quarzsand und an der Luft zerfallenem Kalk besteht.

Ein solcher Wasserglasmörtel, der mit Vortheil zur Herstellung eines bis ins Innere gleichmässigen Untergrunds dient, wird nach H. Wagner[1]) in folgender Weise dargestellt. 10 Gewthle. scharf getrockneter Sand und 3 Gewthle. an der Luft zerfallener Aetzkalk (den man am besten erhält, wenn man frisch gebrannten Kalk mit so viel Wasser bespritzt und häufig umarbeitet, bis er zu einem feinen Pulver zerfallen ist) werden mit 2 Gewthln. Kreide oder Kalksteinpulver gleichmässig trocken gemengt und durch ein mittelfeines Sieb geschlagen. Diese Mischung wird sodann mit 33grädiger Natronwasserglaslösung, die mit 2 Gewthln. Wasser verdünnt ist, derart zu einem plastischen Teig verarbeitet, dass er wie gewöhnlicher Mörtel zum Verputz verwendet werden kann. Dieser Mörtel leistet auch beim Ausfugen von Backsteinmauern und überall da, wo es gilt, gegen Luft und Feuchtigkeit zu schützen, gute Dienste. Durch Abänderung der Zusatzmenge von Sand oder Kreide, durch mehr oder weniger starke Concentration der Wasserglaslösung kann man die Eigenschaften des Mörtels etwas modificiren. Nach dem Austrocknen, was in wenigen Tagen stattfindet, wird er steinhart und soll nun mit Natronwasserglaslösung, die zu diesem Zwecke das theurere Kaliwasserglas zu ersetzen vermag, wiederholt bespritzt werden.

Was die Farben in der Stereochromie betrifft, so ist zu bedenken, dass diejenigen Farbstoffe, welche durch Alkalien verändert werden, auch durch Wasserglas zersetzt werden. Als stereochromische Farben sind zu verwenden: Zinkweiss (nach Kuhlmann auch zusammen mit Permanentweiss), Chromgrün (Chromoxyd), Kobaltgrün (Rinmann's Grün), Chromroth (basisches Bleichromat), Mennige, Zinkgelb, Eisenoxyd (hellroth, dunkelroth, violett und braun), Schwefelcadmium, Ultramarin, Ocker, Manganoxyd, Terra di Siena, Umbra etc. Zinnober wird

---

[1]) H. Wagner, Hess. Gewerbebl. 1872, 230; Wagn. Jahresber. 1872, 461.

im Lichte schwarz, Kobaltultramarin zeigt sich nach dem Fixiren merklich heller; beide Körper können daher in der Stereochromie keine Verwendung finden.

Es hat seine Schwierigkeit, das Wasserglas in der Weise zu verwenden wie das Oel in der Oelmalerei. Die Farben stocken auf der Palette und machen den Pinsel steif. Indess kann man den noch nicht trocknen Pinsel in reines Wasser stellen und so weich erhalten; den Farben auf der Palette kann man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Wasser zusetzen. Das erste Bild, welches überhaupt mit Hilfe von Wasserglas gemalt worden ist, hat Kaulbach in dieser Weise angefertigt. Es ist ein auf einem Backstein gemalter Engelskopf. Dasselbe hat trotz aller Unbilden der Witterung, denen es ausgesetzt war, seine Frische bewahrt; es wird im chemischen Laboratorium der Universität München aufbewahrt. An der Aussenseite desselben Laboratoriums befinden sich noch zwei Landschaften: „Der See Genezareth" und „Das todte Meer", vom Maler Löffler, sowie zwei allegorische Figuren: „Die Chemie" und „Die Agricultur", vom Maler Thiersch, aus dem Jahre 1857. Bei denselben sind die Farben durch Fixirungswasserglas fixirt. Kuhlmann[1]) in Lille empfiehlt es, mit den Farben zugleich die Wasserglaslösung aufzutragen.

Die Stereochromie ist wegen des ihr eigenthümlichen Bindemittels, des Wasserglases, eine von den anderen Malarten ganz verschiedene Art von Malerei. Ihr Hauptwerth beruht in dem Malgrunde, wodurch sie fähig ist, unter jedem Himmelsstriche auszuhalten und vielen sonst schädlichen Einflüssen — Rauch, sauren Dämpfen, und plötzlichen starken Temperaturunterschieden, Hagel u. s. w. — zu widerstehen. Das Wasserglas, welches die Farben mit dem Malgrund gewissermaassen verschmilzt und verkieselt, macht sie der Frescomalerei, bei welcher der Grund aus gewöhnlichem Kalkmörtel besteht, entschieden überlegen. Ausserdem müssen bei dieser die Farben auf den frischen Kalk aufgetragen werden, welcher daher mosaikartig nach und nach auf die Wand gebracht wird und in solcher Dimension, dass ein Stück ohne Unterbrechung fertig bemalt werden kann, während bei der Stereochromie der Künstler seine Arbeit verlassen kann, so oft er will. Während Frescogemälde in unserem Himmelsstriche bald ihr jungfräuliches Ansehen verlieren — ich erinnere z. B. an die Kaulbach'schen Fresken an der Aussenseite der neuen Pinakothek zu München — vermag die schlechteste Witterung stereochromischen Gemälden kaum etwas anzuhaben.

Man hat auch stereochromische Gemälde an der Aussenseite älterer Gebäude, die mit Mörtelbewurf schon versehen waren, bei denen also der oben beschriebene Malgrund nicht hergestellt wurde, mit Erfolg

[1]) Wieck's Ill. deutsche Gewerbeztg. Jahrg. 1860, 88.

angebracht. Ferner sind, besonders vom Maler Echter, Staffeleigemälde auf Thonplatten stereochromisch ausgeführt worden. In diesen Fällen wurden meist die Farben mit der Wasserglaslösung vermischt. Ebenso wird in neuester Zeit, wie G. Feichtinger[1]) mittheilt, bei der Ausmalung des Kaiserhofes der königl. Residenz in München verfahren. Da sich an diesem Orte ein vor vielen Jahren stereochromisch übermaltes Stück einer Wandfläche so besonders gut erhalten hatte, so entschloss man sich, sämmtliche Wände des Kaiserhofes in gleicher Weise zu behandeln. Die Ausführung ist dem Hofdecorationsmaler August Schulze übertragen und vor Kurzem vollendet worden. Die Wasserglaslösung, welche dabei zum Verdünnen der Wasserglasfarben verwendet wurde, besteht nach Feichtinger aus 66·14 p.C. Kieselsäure, 25·64 p.C. Kali, 8·22 p.C. Natron, wobei von einigen unwesentlichen Verunreinigungen abgesehen ist. Die mit Wasserglaslösung angeriebenen Farben sind von dicker Consistenz. Das Wasserglas derselben besteht nach Abzug von etwas Kaliumsulfat und Chlornatrium aus 51·79 p.C. Kieselsäure, 39·05 p.C. Kali und 9·16 p.C. Natron, enthält also weniger Kieselsäure und mehr Alkali als das Verdünnungswasserglas. Feichtinger glaubt, dass dies der Fall sei, damit das den Farben zugesetzte Wasserglas nicht so rasch durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft zersetzt und daraus gallertartige Kieselsäure abgeschieden werde. Ganz lässt sich dies aber bei längerem Aufbewahren im Laufe der Zeit nicht verhüten, wenn man nicht die Luft vollständig abschliesst.

Bei der Maltechnik mit Farben, die von vornherein mit Wasserglaslösung vermischt sind, werden dieselben vor ihrer Anwendung so weit mit Wasserglaslösung verdünnt, dass sie mittelst eines gewöhnlichen Pinsels aufgetragen werden können. Der Grund ist gewöhnlicher Kalkmörtel. Der Bewurf darf aber nicht frisch sein, sondern soll schon längere Zeit hindurch der Luft ausgesetzt gewesen sein, weil der Aetzkalk das Wasserglas zu rasch zersetzt. Es eignet sich daher hierzu in hohem Grade eine alte Kalkwand. Vor dem Malen wird die Wand mit reinem Kaliwasserglas getränkt; Natronwasserglas verursacht starke Auswitterungen. Ein solcher Wasserglasanstrich ist billiger als ein Oelanstrich und besitzt eine viel grössere Dauer. Dazu kommt noch, dass man eine damit bemalte Wand von dem anhängenden Schmutz leicht durch Waschen mittelst eines Schwammes reinigen kann.

Es dürfte sich empfehlen, die trockenen Farben erst kurz vor dem Gebrauch mit Wasserglas anzureiben, da es vorgekommen ist, dass in Gemengen von Wasserglas und Mineralfarbstoffen diese sich allmählich

---

[1]) Feichtinger, Industrie- u. Gewerbeblatt 1873, 222; Wagn. Jahresber. 1873, 523.

in dem Gefässe zu Boden senkten, dort verhärteten und sich dann nicht mehr in dem Wasserglase aufrühren liessen.

Wenn auch noch manche Schwierigkeiten in der Handhabung der Wasserglasfarben zu überwinden sind, so scheint ihre Bedeutung für die Bautechnik doch immer mehr zuzunehmen.

So fabricirt die Gesellschaft, welche die Zinkgruben Vieille Montagne bei Aachen ausbeutet, seit Kurzem Wasserglas und Wasserglasfarbe in grossem Maassstabe zu diesem Zwecke. Sie bringt eine Wasserglaslösung unter dem Namen Silicat und eine gelblich weisse Farbe für Anstriche an Häusern u. s. w. in den Handel. Diese scheint nichts anderes zu sein, als natürlicher Galmei, der mit dem ihn begleitenden Gestein gemahlen und so weit erhitzt ist, dass nur das Zinkcarbonat seine Kohlensäure verloren hat, nicht auch der kohlensaure Kalk. Das Wasserglas der etwa 30grädigen Silicatlösung besteht aus 67·05 p. C. Kieselsäure, 29·40 p. C. Kali und 3·55 p. C. Natron. Dieselbe Gesellschaft stellt für Bauten Zinkornamente her, welche, mit Wasserglasfarben bemalt, vollkommen allerlei Bausteine nachahmen [1]).

Nicht nur zur Conservirung mineralischer Körper findet das Wasserglas Verwendung, auch für organische Körper strebt es denselben Zweck zu erfüllen; so ist es besonders für Holz, Leinewand u. dgl. ein kräftiges Schutzmittel gegen das Feuer. Man kann als solches natürlich auch die Wasserglasfarben verwenden und so dem Holz einen beliebigen Anstrich geben. Die mineralische Oberfläche, welche das Holz dadurch erhält, erschwert seine Entzündung in sehr erheblichem Grade. Wenn allerdings die Hitze so intensiv geworden ist, dass die gasförmigen Producte der trockenen Destillation des Holzes die Silicathülle durchbrechen, so hört der Schutz derselben auf. Immerhin ist die Behandlung von Holzconstructionen u. dergl. mit Wasserglas dem Imprägniren mit Chlorzink, das zu gleichem Zwecke wohl angewendet wird, vorzuziehen; denn bei noch nicht sehr erheblicher Erhitzung verflüchtigt sich Chlorzink, dessen Dämpfe den Aufenthalt in der Atmosphäre der Umgebung unmöglich machen, so dass an ein Löschen und Retten in der Nähe nicht zu denken ist. Als Schutzmittel gegen Feuer diente der Wasserglasanstrich zuerst beim Münchener Hoftheater. Leider hat eine derartige Behandlung noch wenig Eingang gefunden, sie bedarf auch in der technischen Ausführung noch der Vervollkommnung, so dass noch immer solche Verluste durch Feuersbrunst zu beklagen sind, wie die der Pariser Grossen Oper und des Dresdener Hoftheaters.

Noch in einer anderen Weise ist das Wasserglas für die Technik des Holzes von Wichtigkeit. Das Holz wird durch Behandeln mit Salz-

---

[1]) Briefliche Mittheilung von Kuhlmann. Vergl. auch Wagn. Jahresber. 1873, 525.

säure in seinen Eigenschaften derart verändert, dass es sich alsdann leicht in beliebige Formen pressen lässt und so xyloplastische Gegenstände zu liefern vermag, welche mit den theueren Holzschnitzereien erfolgreich concurriren. Diese plastische Holzmasse wird nun bei der Imprägnirung mit Wasserglaslösung sehr vollständig von derselben durchdrungen. Dadurch wird nicht nur die Haltbarkeit der Gegenstände ganz bedeutend erhöht, sondern diese werden auch nahezu unverbrennlich gemacht [1]).

Von den übrigen zahlreichen Verwendungen, welche das Wasserglas in der Industrie findet, seien noch einige mit wenigen Worten hervorgehoben.

Das Natronwasserglas findet als Zusatz zu gewissen Seifensorten einen ausgedehnten Gebrauch. Wenn wir von einigen älteren Versuchen, das Wasserglas für Talg- und Olivenölseifen zu verwenden, absehen, so finden wir, dass es zuerst in Nordamerika im Grossen in der Seifenfabrikation gebraucht wurde. Es diente dort bei Darstellung geringerer Seifensorten als Surrogat für das Harz, dessen Preis in Folge des amerikanischen Krieges sehr gestiegen war [2]). Es stellte sich heraus, dass die Vermischung der Seife mit dem Wasserglas um so inniger ist, je kieselsäurereicher dieses ist. Nach Versuchen von Seeber findet eine Vermischung der harten Talg- und Olivenölseifen mit Wasserglas nur in geringem Grade statt; bei stärkerem Zusatz tritt überdies die Erscheinung des Aussalzens ein. Dagegen geben die Palmöl- und Cocosnussölseifen gute Resultate. Cocosnussölseife zeigt bei einem Gehalt von 24 p.C. Natriumsilicat und 50 p.C. Wasser, noch eine merkwürdige Härte. Nach Storer [2]) verfährt man in den Vereinigten Staaten in der Weise, dass man das Wasserglas zu der aus dem Kessel in die Form geschöpften noch heissen Seifenlösung setzt, und hierauf die Mischung bis beinahe zum Erstarrungsmomente tüchtig durch einander rührt. Von der Wasserglaslösung von 35° B. werden 25 bis 40, ja bis 60 p.C. zu der Seifenlösung gesetzt. Die Zusammensetzung zweier Toilettenseifen, Wiener Fabrikat, ist nach einer Analyse von G. Schnitzer [3]) die folgende:

	I.	II.
Natron	12 p.C.	12·5 p.C.
Kieselerde	10 „	8·5 „
Wasser	30 „	33·0 „
Fettsäure	48 „	46·0 „

Diese Seifen sind durch sogenannte kalte Verseifung dargestellt. Das Palmfett wird bis zur Schmelztemperatur (41 bis 44°) erwärmt,

[1]) Vergl. Bolley, Handbuch der chemischen Technologie; A. Mayer, Chemische Technologie des Holzes; Brschwg. 1872, 177. [2]) Vergl. Fr. Storer, Polyt. Centralbl. 1863, 399; Wagn. Jahresber. 1863, 351. [3]) G. Schnitzer, Deutsche Industrieztg. 1873, 73.

sodann Natronlauge von 38° B. eingerührt, bis das Ganze einen gleichartigen Teig bildet, und endlich Wasserglaslösung von 36° B. zugesetzt.

Unter der Bezeichnung Wasserglascomposition wird in neuerer Zeit von den Vereinigten rheinischen Wasserglasfabriken in Ludwigshafen eine weiche weisse Masse in den Handel gebracht[1]), welche als vorzügliches Waschmittel empfohlen wird. Nach W. v. Schelhas[2]) ist die Zusammensetzung dieses Präparats die folgende:

Fette Säuren . . .	12·00
Kieselsäure	18·07
Natron	7·12
Glycerin	2·84
Wasser	59·95
	99·98

Die Wasserglascomposition ist danach eine Oelseife, wahrscheinlich Cocosnussölseife, versetzt mit einer sehr concentrirten Wasserglaslösung und Glycerin, parfümirt durch etwas Nitrobenzol. Nach Meidinger[3]) wird sie bereitet durch Zusatz von 3 p. C. Glycerin und 12 p. C. Fettsäuren zu gewöhnlicher concentrirter Wasserglaslösung. Die Fettsäure wird natürlich in Seife umgewandelt; ihr Zusatz bezweckt, die Composition in eine Emulsion zu verwandeln, ihr eine gallertartige Consistenz zu ertheilen, sie greifbar zu machen; zugleich befördert sie beim Waschen die Schaumbildung. Diese Composition soll sich vortrefflich zum Waschen von Wolle, Seide, gefärbten Stoffen, der Hauswäsche eignen; auch Holzgegenstände werden leicht dadurch gereinigt; sogar die zum Reinigen der Locomotiven und anderer Maschinen verbrauchte Putzbaumwolle wird dadurch rasch und vollständig wieder rein erhalten. Beim Waschen der Hände mit dem Präparat gelangt die Haut leicht in einen Zustand der Rauhigkeit, die Poren sind mit einem weissen Pulver angefüllt, welches erst durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Wasser zu entfernen ist.

Der Zusatz von Wasserglas zur Seife ist nach zwei Richtungen hin von grossem Vortheil. Einmal wird dadurch ein Theil des fettsauren Alkalis, welches in harten Wassern die Bildung unlöslicher Kalkseife hervorruft, die sich dann als schmierige, gelb werdende Masse in den Geweben festsetzt und nur durch verderbliche mechanische Einwirkung von der Faser entfernt werden kann, ersetzt durch Wasserglas, welches die Abscheidung von kieselsaurem Kalk und freier Kieselsäure veranlasst, Körper, die durch Abspülen leicht entfernt werden können. Sodann wirkt das leicht zersetzbare Wasser-

---

[1]) Deutsche Industrieztg. 1872, 188, 277, 325, 344. [2]) W. v. Schelhas, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1872, 147; Deutsche Industrieztg. 1872, 325; Wagn. Jahresber. 1872, 375. [3]) Meidinger, Deutsche Industrieztg. 1872, 344.

glas durch seinen Alkaligehalt lösend auf Fett und Schmutz. Eine Wasserglaslösung allein ist indess nicht wohl geeignet, ein Ersatzmittel für Seife beim Reinigen der Wäsche zu sein. Die Flüssigkeit lässt sich nicht gut fassen, im offenen Gefässe bildet sich bald eine harte scharfe Kruste von ausgeschiedener Kieselsäure. Vermöge seines Alkaligehaltes reinigt Wasserglas zwar die Wäsche, allein die ausgeschiedene Kieselsäure reibt und schleift die Gespinnstfaser und greift sie dadurch in hohem Grade an, ein Umstand, der besonders Vohl[1]) veranlasst, den Zusatz von Wasserglas zur Seife als schädlich, ja als betrügerisch zu verwerfen. Indessen wird diese schädliche Wirkung der Kieselsäure bei dem neuen Waschpräparat, der Wasserglascomposition, vermieden, da das bei der Zersetzung der Seife sich ausscheidende saure fettsaure Alkali die freien feinen Kieselsäuretheilchen umhüllt und nur lose in den Geweben ablagert, so dass sie leicht durch Abspülen entfernt werden können. Auch A. Hilger[2]) in Erlangen spricht sich empfehlend für die sogenannte Wasserglascomposition aus.

Man hat versucht, die Sodafabrikation auf die Darstellung von Wasserglas zu basiren. Das nach der Methode von Gossage dargestellte Wasserglas[3]) kann mittelst Aetzkalk in kaustisches Natron umgewandelt werden, aus welchem durch Behandeln mit Kohlensäure Soda zu erhalten ist. Die directe Umwandlung des Silicats in Soda mittelst kohlensauren Kalkes gelingt nicht und die Fällung der Kieselsäure mit Kohlensäure ist wegen der voluminösen Beschaffenheit des Niederschlags praktisch nicht ausführbar.

Das von Ungerer dargestellte Natriumsilicat[4]) wurde von ihm in der Glasfabrikation benutzt. Es ist fraglich, ob die Anwendung der fertig gebildeten kieselsauren Alkalien so vortheilhaft für die Glasfabrikation ist, wie es auf den ersten Anblick scheint. Ein Glassatz mit fertig gebildetem Natriumsilicat schmilzt zwar rasch nieder; da sich aber aus demselben kein oder sehr wenig Gas entwickelt, so wird das Glas weniger gut gemischt und daher leicht streifig. Man begegnet diesem Uebelstand einigermaassen durch den Kunstgriff, Kartoffeln oder Rüben auf den Boden des Glashafens zu bringen und den sich entwickelnden Dampf als Rührer zu benutzen. Ungerer hat so mit Hilfe seines Natriumsilicats ein billiges und gutes Glas von der Qualität der gewöhnlichen Wein- und Biergläser erhalten.

Auf andere Verwendungen des Wasserglases, bei welchen dasselbe die Soda zu ersetzen vermag, wie in der Bleicherei, in der Papierfabrikation u. s. w., wollen wir nur hindeuten.

---

[1]) H. Vohl, Dingl. pol. J. CCIV, 53; Wagn. Jahresber. 1872, 377.
[2]) A. Hilger, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1872; Wagn. Jahresber. 1872, 376. [3]) S. o. S. 297. [4]) S. o. S. 297.

Streichholzfabrikanten streichen hier und da die gedrechselten Dosen anstatt mit Oelfarbe mit Wasserglasfarbe an, sie ist billiger, trocknet sofort und schützt die Schachteln gegen Verbrennen [1]).

Erwähnen wollen wir noch, dass Ingenieur Kremler [2]) das Wasserglas zur Conservirung der Eier anstatt der üblichen Kalkbeize empfiehlt. Die Eier sollen mit einer 30° warmen Wasserglaslösung behandelt werden. Sie schwimmen auf der Oberfläche und sind öfters unterzutauchen. Nach zehn Minuten sind sie fertig und werden auf einem hölzernen Rost trocknen gelassen. Die Eier erhalten so einen glänzenden luftdichten Ueberzug.

Schultheiss Rössler [3]) empfiehlt das Wasserglas zum Oculiren der Bäume an Stelle des Baumwachses. Ein Brei von Kreide und Wasserglas, mit welchem die wunden Stellen des Baumes bestrichen werden sollen, schützt gegen jeden Witterungseinfluss.

Wasserglas wird bisweilen zum Schlichten baumwollener Gewebe benutzt. Jedoch ist dies nicht unbedenklich, da, wie Crace-Calvert [4]) mitgetheilt hat, in dieser Weise appretirte Baumwollwaaren, die von England nach Südafrika geschickt wurden, in ganz verdorbenem Zustande am Orte ihrer Bestimmung angekommen sind, indem das Natriumsilicat unter dem Einflusse der Kohlensäure der Atmosphäre eine Zersetzung erlitten hatte, wobei sowohl durch directe Einwirkung des entstandenen kohlensauren Natrons, als auch durch die Ausscheidung der Kieselsäure das Zellgewebe des Stoffes zerstört worden war.

Auch in der Stoffdruckerei kann das Wasserglas Verwendung finden als Ersatz für das Albumin beim Fixiren der Farben. Die Farben werden erst kurz vor dem Druck mit dem Wasserglas gemischt. In dieser Weise bedruckte Zeuge widerstehen dem Waschen mit Seife vollständig, wenn nicht der Farbstoff selbst durch Alkali angegriffen wird [5]).

Einer ähnlichen Verwendung des Wasserglases oder mehr der darin enthaltenen Kieselsäure redet M. Reimann [6]) lebhaft das Wort. Er macht darauf aufmerksam, dass die Kieselsäure eine sehr bedeutende Absorptionskraft für gelöste Farbstoffe besitzt. Aus Wasserglaslösung gefällte Kieselsäure zeigt in überraschender Weise die Eigenschaft, bei Berührung mit Lösungen sogenannter substantiver

---

[1]) Vergl. hierüber, sowie über Wasserglas im Allgemeinen eine kleine Schrift von W. van Baerle, Wasserglasfabrikant in Worms: Erläuterungen über Wasserglas und Wasserglaspräparate. [2]) Kremler, Wochenschrift des niederösterr. Gewerbever. 1865, 191; Dingl. pol. J. CLXXVI, 246. [3]) Ill. deutsche Gewerbeztg. 1860, 248. [4]) Crace-Calvert, Chem. Soc. J. 1865, 70; Wagn. Jahresber. 1865, 580. [5]) Kuhlmann, Ill. deutsche Gewerbeztg. 1860, 88. [6]) M. Reimann, Reimann's Musterztg. 1870, 229; Dingl. pol. J. CXCVI, 530; Wagn. Jahresber. 1870, 630.

Farbstoffe denselben den Farbstoff zu entziehen und mit adjectiven Farben nach vorhergegangener Beizung sich ebenso zu färben, wie es die textile Faser thut; die Färbungen sind mindestens ebenso beständig, wie die der vegetabilischen Faser (der Baumwolle). Besonders leicht vereinigen sich die Anilinfarbstoffe mit der Kieselsäure. Gut ausgewaschenes Kieselsäurepulver färbt sich in Lösungen von Anilinfarben bald intensiv und behält die Färbung auch beim Waschen mit Wasser. Erst kochendes Wasser oder starker Weingeist vermag die Farbe zu entfernen. Es lassen sich so durch Färben von amorpher Kieselsäure mit Anilinfarben sehr schön gefärbte Pulver darstellen, welche sich wohl zu Anstrich- und Tapetendruckfarben eignen.

Wichtiger noch als diese Anwendung ist die Benutzung der Kieselsäure in der Färberei. Auf Faserstoffen, besonders auf Baumwolle, welche die substantiven Farbstoffe nicht direct ohne Vorbereitung aufnehmen, lassen sich diese und zumal die Anilinfarben mit Hilfe der Kieselsäure leicht fixiren. Ein blosses Durchziehen durch eine Auflösung von Wasserglas genügt, der Baumwolle farbenanziehende Eigenschaften zu geben. Noch besser treten diese hervor, wenn man das Wasserglas in der Faser zersetzt, indem man die mit der Silicatlösung getränkte Baumwolle in verdünnte Säure taucht, so dass die Faser sich mit einem Niederschlag von Kieselsäure bedeckt. Wäscht man dann gut aus und taucht die Baumwolle in die Farbstofflösung, so färbt sie sich lebhaft und frisch und, was ausserordentlich wichtig für die technische Anwendung ist, auch echter; die Farben widerstehen Alkalien und Seifenlösungen besser, als es bei Anwendung der vielfachen anderen Beizmittel, namentlich des bei der Baumwolle meistens benutzten Mordants, des Tannins, der Fall ist.

Die Kraft der Kieselsäure, Farbstoffe anzuziehen und festzuhalten, ist auch in der Wollfärberei von grossem Nutzen. Die Wolle ist — entgegengesetzt ihrem Verhalten gegen die übrigen Anilinfarbstoffe — nicht im Stande, das Anilingrün aufzunehmen. Eine Passage durch Wasserglas, Färben mit lauwarmer Anilingrünlösung und Durchziehen durch eine Säure führt hier leicht zu dem gewünschten Ziele.

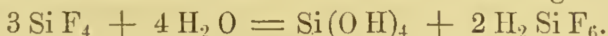
Auch mit adjectiven Farben kann nach den Versuchen W. Reimann's die Kieselsäure gefärbt werden, da sie die verschiedenen Mordants, wie essigsaure Thonerde, essigsaures Eisenoxyd, ganz in derselben Weise aufnimmt, wie die vegetabilische Faser.

Dass es die Kieselsäure ist, welche die Farben fixirt und nicht etwa geringe fremde Beimengungen, zumal Alkali — denn auch alkalische Beizung vermag die Anilinfarben auf der Baumwolle zu fixiren — hat W. Reimann dadurch bewiesen, dass er alle auf Kieselsäure erhaltenen Färbungen auch auf Glas hervorgebracht hat, welches mit Flusssäure angeätzt war. Hier ist die Möglichkeit, dass freies Alkali zugegen sei, ausgeschlossen. Ist die Farbenanziehung der Kieselsäure

eine Folge der physikalischen Beschaffenheit ihrer Flächen, so muss angeätztes Glas dieselben oder ähnliche Resultate geben wie die Kieselsäure selbst. Und das ist in der That der Fall. Mit Flusssäure matt geätztes Glas nimmt die Anilinfarben ebenso auf, wie die Kieselsäure, ja die angeätzten Stellen können sogar durch Beizen mit adjectiven Farben gefärbt werden. Die Färbung erscheint wegen der geringen Ausdehnung der geätzten Schicht heller, sie ist aber ebenso beständig, als die bei der Kieselsäure beobachtete.

Wenn auch die technologische Wichtigkeit der Kieselsäure und der Silicate von keiner anderen Siliciumverbindung erreicht wird, so müssen wir doch einer Verbindung dieses Elements, der Kieselfluorwasserstoffsäure, und ihrer Derivate mit einigen Worten Erwähnung thun, da sie in neuerer Zeit nicht ohne Bedeutung für die chemische Technik geblieben sind.

Das Fluorsiliciumgas wurde schon von Scheele beobachtet; auch Priestley erhielt es, verwechselte es aber mit Flusssäure (*fluor acid air*); erst Gay-Lussac und Thenard ermittelten seine Natur und Zusammensetzung. Es entsteht immer, wenn Fluorwasserstoffsäure mit Kieselsäureanhydrid oder Silicaten zusammentrifft. Man könnte nun meinen, das Fluorsilicium, SiF_4, zersetze sich nach Analogie des Chlorsiliciums, $SiCl_4$, mit Wasser wiederum in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. In der That wird Kieselsäuregallerte abgeschieden, sobald Fluorsilicium und Wasser zusammen kommen, allein es entsteht nicht Flusssäure, sondern Kieselfluorwasserstoffsäure nach der Gleichung:



$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,H_2SiF_6.$$

In den Laboratorien stellt man sich die Kieselflusssäure stets durch Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser dar. Die Darstellung des Fluorsiliciums aus Kieselerde, oder einem Silicat und Flussspath durch Intervention von Schwefelsäure zeigt sich aber im Grossen, auch wenn man statt des natürlichen Flussspaths das bei der Kryolithverarbeitung abfallende Fluorcalcium oder Kryolith selbst anwendet, nicht gut ausführbar. Die Eigenschaften der Kieselfluorwasserstoffsäure, besonders die merkwürdige Thatsache, dass sie gerade mit den Metallen, welche mit fast allen anderen Säuren leicht lösliche Salze bilden, nämlich mit den Alkalimetallen, schwer lösliche Verbindungen liefert, machen ihre technische Darstellung in hohem Grade wünschenswerth. Es ist besonders das Kieselfluorkalium, welches sich durch seine Unlöslichkeit auszeichnet, so dass die Kieselfluorwasserstoffsäure ein Mittel an die Hand giebt, Kalium von Natrium und Magnesium zu trennen. Auch das Kieselfluorbarium ist schwer löslich, während das Kieselfluorstrontium sehr löslich ist.

Nun hatten Gay-Lussac und Thenard bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung des Flussspaths diesen mit geschmol-

zenem Borsäureanhydrid zur Weissgluth erhitzt und auf diese Weise das Fluorbor entdeckt. Bei der Analogie, die zwischen Bor und Silicium statthat, lag es nahe, dem Borsäureanhydrid Kieselsäureanhydrid zu substituiren, um Fluorsilicium zu erhalten. Die dahin ausgeführten Versuche blieben indess ohne Erfolg. Auch Sainte-Claire Deville suchte in dieser Weise Fluorsilicium darzustellen; er erhitzte aber das Gemisch von Sand und Flussspath unter Zutritt von Wasserdampf, und erhielt so zwar nicht Fluorsilicium, sondern gleich Kieselflusssäure. Die Versuche im Grossen entsprachen aber nicht den Erwartungen, die das Experiment im Kleinen hervorgerufen hatte [1]).

Tessié du Motay in Metz war der erste, der, auf früheren Versuchen und den Rathschlägen Sainte-Claire Deville's und Lechatellier's fussend, die fabrikmässige Darstellung des Fluorsiliciums ermöglichte, indem er die reducirende Kraft der Kohle zu Hilfe nahm. Beim Erhitzen eines Gemenges von Kieselerde, Flussspath und Kohle in einer Retorte wird eine Quantität Kohlenoxyd erzeugt, welche einem Drittel des in der Kieselerde enthaltenen Sauerstoffs entspricht. Die Kohle wirkt also reducirend auf die Kieselsäure. Etwa 60 p. C. des im Fluorcalcium enthaltenen Fluors werden als Fluorsilicium gewonnen.

Im Grossen führt Tessié du Motay die Operation in der Weise aus, dass Flussspath, Kieselerde und Thon in solchen Proportionen mit einander vermischt werden, dass Fluorsilicium und Schlacken, welche den Hohofenschlacken ähnlich sind, entstehen können. Das gepulverte Gemenge wird mit einer hinreichenden Menge Kohle vermischt und mit Wasser befeuchtet. Die Masse wird dann zu Ziegeln geformt, welche nach dem Trocknen mit einer gewissen Menge Coke in Schachtöfen von 10 bis 12 m Höhe geworfen werden; dieselben sind schon mit glühenden Coke angefüllt. Die Praxis ist dieselbe wie beim Eisenhohofen. Indem die Charge niederschmilzt, entwickeln sich reichliche Mengen Fluorsiliciumgas. Die Schlacke, welche man erhält, besteht hauptsächlich aus Calciumsilicat, enthält aber immer noch 15 bis 20 p. C. des angewendeten Flussspaths. Die Gase, welche ausser aus Fluorsilicium noch aus Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen, werden in einem Apparat gesammelt, der sich über der Gicht befindet, und von hier aus in grosse hölzerne Condensationsgefässe geleitet. In diesen sind geneigte Glasplatten aufgestellt, welche beständig von Wasser bespült werden. Das Gas passirt die schmalen Zwischenräume, welche die Scheiben von einander trennen, und zersetzt sich in Berührung mit dem Wasser. Die Kieselsäure lagert sich am Boden des Gefässes ab; die Kieselflusssäure wird gelöst. Von dem letzten der vorhandenen fünf Condensationsgefässe wird die Flüssigkeit auf die Glasscheiben des vorletzten gebracht und so weiter, so dass durch diese methodische

---

[1]) Balard, Rapports du Jury international; Paris 1868, t. VII, 135.

Circulation eine möglichst concentrirte Säure erhalten wird. Ein Rührapparat, der sich mit grosser Geschwindigkeit bewegt und das Wasser in Tröpfchen zertheilt, wird die Zersetzung erleichtern und mit Vortheil die Glasplatten ersetzen. Es ist nicht wohl möglich, eine Säure von grösserer Dichtigkeit als 10° B. darzustellen; für die technische Verwendung begnügt man sich mit einer Säure von 5° B. Eine Säure von 10° B. oder 1·072 Vol.-Gew. enthält nach Stolba [1]) nahezu 9 p. C. $2HF, SiF_4$; eine solche von 5° B. oder 1·034 Vol.-Gew. 4·3 p. C. $2HF, SiF_4$. 100 l einer solchen Säure sind 9 Kg Kammerschwefelsäure äquivalent. Da ihr Herstellungspreis mindestens 2 Francs beträgt und derjenige der Schwefelsäure sich auf ungefähr 50 Cent. beläuft, so leuchtet es ein, dass die Kieselflusssäure, da sie viermal theurer als Schwefelsäure ist, niemals wegen ihrer Eigenschaft als Säure im Allgemeinen Verwendung finden kann, sondern nur wegen ihrer besonderen Eigenschaften [2]).

Tessié du Motay hatte sich zur Ausbeutung seiner Entdeckung mit dem Fabrikbesitzer E. Karcher in Saarbrücken verbunden. Beide associirten sich noch mit anderen Industriellen, und nachdem Ferd. Bothe den Process einer sorgfältigen wissenschaftlichen Prüfung und Durcharbeitung unterzogen hatte, wurde eine Fabrik in der Nähe von Saargemünd, bei Grossblittersdorf-Welferdingen a. d. Saar, errichtet, in welcher nach der eben angegebenen Methode bis zum Kriege von 1870/71 gearbeitet wurde. Die Wichtigkeit des beschriebenen Fabrikationszweiges wurde bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung von 1867 durch Verleihung der goldenen Medaille an Tessié du Motay anerkannt [3]).

Der Betrieb der erwähnten Fabrik ist freilich seit dem grossen Kriege, während welcher Zeit dieselbe still stand, nicht wieder aufgenommen worden, und hieran sind die Zeitverhältnisse nicht allein schuld — das Verfahren selbst zeigte sich bei der Anwendung im Grossen noch mancher Verbesserungen bedürftig. Es stellte sich heraus, dass die Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser durchaus nicht vollständig erfolge, wodurch sowohl beträchtliche Verluste hervorgerufen wurden, als auch Verdriesslichkeiten mit der Nachbarschaft entstanden. Ferner tritt bei dem Process Fluorwasserstoffsäure auf, welche trotz längerer Einwirkung auf die Kieselsäure aus der wässerigen Säurelösung nicht vollständig zu entfernen ist und bei der Hauptanwendung der Kieselflusssäure, der Zersetzung des Chlorkaliums und Chlornatriums überaus störend einwirkt. Endlich — und dies ist das Haupthinderniss einer erfolgreichen Fabrikation der Säure — zeigte sich, dass das bei

---

[1]) Stolba, Journ. f. prakt. Chem. LXXXIX, 129; XC, 193. [2]) Balard, Rapports du Jury international; Paris 1868, t. VII, 136. [3]) Wagn. Jahresber. 1868, 265.

der eben erwähnten Zersetzung entstehende Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium nur unvollständig durch Hitze in Fluorsilicium und Alkalifluorür zerlegt wird [1]).

Was die Anwendung der Kieselflusssäure betrifft, so liegt es vor Allem nahe, ihre Eigenschaft, mit den Alkalien schwer lösliche Verbindungen zu bilden, zu verwerthen. Die Erzeugung von Kieselfluorkalium aus Stassfurter Kalisalzen ist in der That die wichtigste Anwendung, welche die Säure findet. Einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, welche in grossen Holzbottichen enthalten ist, wird die entsprechende Menge Kieselfluorwasserstoffsäure (100 l Säure von 5⁰ B. auf 7 Kg Chlorkalium) zugesetzt. Wenn der gelatinöse Niederschlag sich abgesetzt hat, lässt man die darüber stehende Flüssigkeit ablaufen. Diese enthält eine der verbrauchten Menge Kieselflusssäure äquivalente Menge Salzsäure. Man sammelt den Niederschlag auf Filzfiltern, lässt abtropfen und trocknet. Der Verkaufspreis dieses Products ist 120 Frcs. für 100 Kg [2]). Wenn man sich erinnert, dass das Kieselfluormagnesium sehr löslich ist, so leuchtet es ein, dass durch diesen Process die Kaliumsalze von den sie begleitenden Magnesiumverbindungen sowohl in den Stassfurter Salzen als auch in den Mutterlaugen der Kochsalzgewinnung aus dem Meerwasser leicht zu trennen sind. Auch die Natriumverbindungen können als Kieselfluornatrium gefällt werden, obgleich dasselbe nicht so unlöslich ist, wie das entsprechende Kaliumsalz.

Die beiden alkalischen Kieselfluorverbindungen sollen nun in kaustisches Alkali umgewandelt werden. Wenn man dieselben in Gasretorten erhitzt, so entweicht Fluorsiliciumgas, welches man ebenso mit Wasser zersetzt, wie das im Schachtofen erzeugte, und es bleibt das Alkalifluorür zurück. Indess ist diese Zersetzung leider keineswegs vollständig. In Grossblittersdorf zeigte sich, dass selbst nach vierundzwanzigstündigem Glühen bei Anwendung sowohl von comprimirter, als verdünnter Luft, trotz heftigster Gluth, stets eine grosse Menge unzersetzter Substanz zurückblieb [3]). Die alkalischen Fluorüre können nun wegen der Unlöslichkeit des Fluorcalciums mit Aetzkalk zersetzt werden, oder nach einem Verfahren, welches sich W. Kessler [4]) zur Darstellung von Soda aus Kochsalz mittelst Kieselflusssäure hat patentiren lassen, mit kohlensaurem Kalk selbst sich umsetzen. Schon durch Kochen mit Kreide wird das Fluornatrium oder -kalium in Soda resp. Potasche übergeführt, wobei Fluorcalcium als Nebenproduct erhalten wird, welches wiederum zur Bereitung von Kieselfluorwasserstoff-

---

[1]) Diese Mittheilungen verdankt der Berichterstatter der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Bothe, jetzigen Directors der Gewerbeschule zu Görlitz.
[2]) Balard a. a. O. [3]) Briefl. Mittheilung des Hrn. Dr. Bothe.
[4]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, 30; Wagn. Jahresber. 1863, 228.

säure benutzt wird. Selbst das ungeglühte Kieselfluornatrium lässt sich nach Kessler durch Kochen mit Kreide in Soda überführen.

Die Zerlegbarkeit der Chloralkalien durch Kieselflusssäure und die Darstellung von kaustischem und kohlensaurem Alkali aus dem Kieselfluornatrium und -kalium ist nichts Neues. Im Jahre 1837 schon wurde den Chemikern Spilsbury und Maugham für England eine Methode der Sodagewinnung mittelst Kieselflusssäure und Kochsalz patentirt. Auch Anthon fand bei Versuchen im Jahre 1840 das Verfahren gut und billig. Ebenso verwendeten Lechatelier und Kessler im Jahre 1858 die Kieselflusssäure mit Erfolg zur Sodafabrikation. Immerhin gebührt Tessié du Motay das Verdienst, die Fabrikation der Kieselflusssäure zuerst in grossem Maassstabe ausgeführt zu haben.

Die Darstellung der ätzenden und kohlensauren Alkalien ist nicht der einzige Nutzen, den die Kieselflusssäure der Industrie bringt.

Das Kieselfluorkalium an sich ist eine sehr geeignete Verbindung, in welcher Kali, dieses werthvolle Nahrungsmittel der Pflanze, derselben zugeführt werden kann. Die Kieselflusssäure ist auch zum Aufschliessen der Knochen, der Phosphorite, der Sombrerite in der Fabrikation der künstlichen Dünger vorgeschlagen worden.

Die Kieselflusssäure könnte auch für die Zuckerfabrikation von grosser Wichtigkeit werden. Die Salze, besonders die Alkalisalze, welche in der Melasse enthalten sind, bilden eines der Hindernisse der Gewinnung des in der Melasse enthaltenen krystallisirbaren Zuckers. Wie V. Kletzinsky[1]) und später Marix vorgeschlagen haben, können diese Salze zweckmässig durch Kieselflusssäure entfernt werden. Nach Marix[2]) ist die Melasse mit soviel Wasser zu verdünnen, dass sie die dickliche Beschaffenheit verliert. Sodann wird sie mit der angemessenen Menge Kieselflusssäure vermischt, worauf die Alkalien allmählich sich als Kieselfluormetalle abscheiden. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird, um etwa überschüssig zugesetzte Säure abzustumpfen, mit Kreide behandelt und dann nochmals filtrirt, worauf man sie zur Gewinnung des Zuckers in gewöhnlicher Weise weiter behandelt. Dies Verfahren kann auch bei dem Saft der Rüben und des Zuckerrohrs entweder vor oder nach der Läuterung angewendet werden. Wegen der Kostspieligkeit der Kieselfluorwasserstoffsäure sind diese Vorschläge nur an wenigen Orten zur Ausführung gekommen. Im Augenblick wird die Kieselfluorwasserstoffsäure in der Zuckerindustrie nicht mehr angewendet.

Combe und Wright[3]) empfehlen die Anwendung der Kiesel-

---

[1]) Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der Chemie, Wien 1865, 47; Wagn. Jahresber. 1865, 495. [2]) Marix, Annal. du Génie civil, Avril 1869, 299; Bull. Soc. Chim. 1869, 346; Wagn. Jahresber. 1869, 417. [3]) F. Combe u. J. Wright, Génie industriel, Janv. 1864, 50; Wagn. Jahresber. 1864, 310.

fluorwasserstoffsäure in der Glas- und Porcellanfabrikation. Sie wollen bei der Bereitung des Glases anstatt des gewöhnlichen Kalks Kieselfluorcalcium allein oder neben Kieselfluorbarium verwenden; auch anstatt des kohlensauren Kaliums sei zweckmässig Kieselfluorkalium zu nehmen. Weit wichtiger noch sei die Substitution der Borsäure durch Kieselflusssäure in ihrer Verbindung mit Kalk, Thonerde und anderen Basen in der englischen Thonwaarenindustrie. Diese Anwendung der Kieselfluormetalle in der Glasindustrie und Keramik dürfte aber wegen der Entwickelung von Fluorsiliciumdämpfen beim Schmelzen, worauf auch F. Stolba aufmerksam macht [1]), sich nicht wohl ausführen lassen.

Dass die Kieselflusssäure zur Herstellung künstlicher Steine, zur Fixation der Farben in der Stereochromie, zur Fabrikation der Weinsäure, als Surrogat dieser Säure sowie als Beizmittel anstatt des Kuhkothbades in der Färberei und dem Zeugdruck, zum Weisssieden der Stecknadeln, zum Entkalken des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation und zu mancherlei anderen Verwendungen vorgeschlagen und benutzt worden ist, wollen wir einfach constatiren.

Zu erwähnen ist noch, dass die feinere Metalltechnik in der Kieselflusssäure ein Aetzmittel besitzt, durch welches eine unvergleichlich schöne Patina auf Messing, Bronze, Zink und Neusilber hervorgebracht werden kann. Eine französische Fabrik verwendete Kieselfluornatrium zur Herstellung siliciumreicher harter Legirungen.

Neuerdings hat man die Säure auch in die Ammoniakindustrie einzuführen gesucht. T. Christi [2]) erhielt in England ein Patent auf die Behandlung ammoniakalischer Wasser, nach welchem Ammoniak und andere Stickstoffverbindungen enthaltende Wasser, die aus Gasanstalten, Cloaken u. s. w. herrühren, angesäuert und sodann mit einer Lösung von Kieselflusssäure, Fluorsilicium, Chlorsilicium oder einem alkalischen Silicate vermengt werden. Die Siliciumverbindung reisst suspendirte und gelöste Körper nieder. Der entstehende halbfeste Niederschlag, vom Patentinhaber „Silicoïd“ genannt, bildet das Rohmaterial, aus welchem in bekannter Weise Ammoniaksalze gewonnen werden.

Wenn auch die Kieselfluorwasserstoffsäure der chemischen Technik schon recht nützliche Dienste erwiesen hat, so scheint sie doch noch nicht allseitig diejenige Beachtung zu finden, welche der mannichfachen Anwendbarkeit dieser so nützlichen und leicht gewinnbaren Säure entspräche, und es ist sehr zu wünschen, dass Wissenschaft und Industrie ihre vereinten Bestrebungen darauf richten, die noch vorhandenen Mängel in der Fabrikation der Säure zu beseitigen.

---

[1]) F. Stolba, Journ. f. prakt. Chemie, XCVI, 34. [2]) T. Christi, Ber. Chem. Ges. 1873, 977; Wagn. Jahresber. 1873, 312.

Auszeichnungen für Siliciumverbindungen auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

BAERLE, VAN u. Co.	*Worms*	[47]	Wasserglas und Wasserglasseife.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

DEIKE, G. H.	*Hannover*	[49]	Wasserglas.

Bor und seine Verbindungen.

Von Dr. Ferd. Tiemann
in Berlin.

Bor. Das Bor steht in seinen Eigenschaften dem Kohlenstoff und dem Silicium am nächsten; es kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung, in der Form von Borsäure und borsauren Salzen vor.

Das von Gay-Lussac und Thenard im Jahre 1808 zuerst isolirte Bor konnte lange Zeit nur in der Gestalt eines amorphen braunschwarzen Pulvers erhalten werden, und es blieb Wöhler und St. Claire-Deville, welche ihre Versuche unabhängig von einander begonnen hatten, aber gemeinschaftlich vollendeten, vorbehalten, die wahren Eigenschaften dieses Körpers festzustellen. Nach diesen Forschern tritt das Bor in zwei verschiedenen Modificationen auf, krystallisirt, durchsichtig, dem Diamant entsprechend und amorph ähnlich der Kohle. Anfangs glaubten dieselben noch eine zweite krystallisirte, undurchsichtige, mit dem Graphit correspondirende Modification des Bors entdeckt zu haben; neuere Beobachtungen von Wöhler[1]) haben jedoch dargethan, dass die undurchsichtigen Krystalle nicht sowohl aus reinem Bor als vielmehr aus einer Verbindung von Bor und Aluminium bestehen.

Das krystallisirte Bor erhält man, wenn man entweder Borsäureanhydrid bei sehr hoher Temperatur (Schmelzhitze des Nickels) mit Aluminium reducirt oder amorphes Bor bei der nämlichen Temperatur in geschmolzenem Aluminium auflöst und erkalten lässt. Die in dem Aluminium eingebetteten Borkrystalle werden von ersterem durch Behandlung mit Säuren getrennt. In beiden Fällen tritt auch Boraluminium in der Gestalt von in Säuren ebenfalls unlöslichen, undurchsichtigen, sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe auf, welche sich von den eigentlichen Borkrystallen leicht durch Abschlämmen trennen lassen.

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. CXLI, 268.

Das krystallisirte Bor, dessen Grundform ein quadratisches Prisma ist, zeigt je nach den verschiedenen Beimengungen verschiedene, granatrothe, gelbe bis wasserhelle Farben. Es besitzt Glanz und Lichtbrechungsvermögen in sehr hohem Grade und kann in dieser Beziehung nur mit dem Diamant verglichen werden. Die Borkrystalle ritzen den Corund und orientalischen Rubin, welche dem Diamant in der Härte am nächsten stehen, mit Leichtigkeit, und selbst geschliffener Diamant wird bei dem Zerdrücken der Borkrystalle schwach angegriffen.

Die merkwürdigen an die des Diamanten erinnernden Eigenschaften des krystallisirten Bors schienen zu der Erwartung zu berechtigen, dass die Technik sich alsbald eines so schätzbaren Materials bemächtigen werde. Diese Erwartung ist jedoch bis jetzt nicht in Erfüllung gegangen.

Das Studium des elementaren Bors, zumal der amorphen Modification hat zu einigen Ergebnissen geführt, welche, obwohl bis jetzt eines industriellen Interesses entbehrend, gleichwohl Erwähnung verdienen, weil sie den Speculationen über die Bildung der technisch wichtigen Borsäure zu Hilfe zu kommen scheinen.

Bei dem Erhitzen von amorphem Bor in der Luft entsteht neben Borsäureanhydrid Stickstoffbor. Diese Verwandtschaft des Bors zum Stickstoff ist sehr bemerkenswerth; sie ist so gross, dass das Bor einer Reihe von Stickstoffverbindungen den Stickstoff entzieht, so z. B. dem Ammoniak, Stickoxyd etc. Der Borstickstoff ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig und wird erst bei Rothgluth durch Wasserdampf in Borsäure und Ammoniak zerlegt.

Auch gegen Schwefelwaserstoff verhält sich das amorphe Bor ähnlich wie gegen Ammoniak; es entzieht dem Schwefelwasserstoff schon bei gelindem Anwärmen den Schwefel, indem es sich damit zu Schwefelbor verbindet, welche letztere Verbindung in dem Gasstrom des gleichzeitig in Freiheit gesetzten Wasserstoffs theilweise sublimirt. Das Schwefelbor wird, wenn es mit Wasser zusammen kommt, sofort in Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Borsäure. Von den technisch wichtigen Borverbindungen ist zunächst die Borsäure, H_3BO_3, zu erwähnen.

Dieselbe findet sich fertiggebildet, wenn auch nur in geringer Menge in gewissen, dem Inneren der Erde entströmenden vulcanischen Dämpfen, welche, wenn sie vor ihrem Austritt in die Atmosphäre durch Wasser streichen, die Borsäure theilweise an letzteres abgeben und so das Entstehen verdünnter Borsäurelösungen veranlassen. Solchen Ursprungs sind die Borsäure-Lagoni der toscanischen Maremma; ähnliche Emanationen hat man neuerdings in Californien, hauptsächlich in dem Districte Nevada beobachtet. Das zuerst erwähnte Vorkommen ist von besonderer Wichtigkeit, insofern Toscana während

geraumer Zeit fast ausschliesslich die beträchtliche für industrielle Zwecke erforderliche Borsäuremenge geliefert hat und auch heute noch, obwohl man neue ebenfalls reichhaltige Borsäurequellen entdeckt hat, in dieser Beziehung den ersten Rang einnimmt. Es ist daher der Gewinnung der Borsäure in Toscana ein besonderer Aufsatz von Dr. Karl Kurtz, die Borsäurefabrikation in Toscana (Seite 343), gewidmet worden.

Freie Borsäure, deren Verflüchtigung durch Wasserdämpfe vermittelt wird, entweicht auch aus einigen Vulcanen und setzt sich an dem Gestein der Kratermündung ab. Erhebliche Mengen davon finden sich neben Schwefel und Salmiak z. B. im Krater der Insel Volcano, geringere Mengen im Krater des Vesuvs etc. Auf der Insel Volcano ist die Borsäure Gegenstand technischer Gewinnung.

Trocknet man die krystallisirte Borsäure H_3BO_3 bei 100° C., so geht Wasser weg und es bleibt eine an Wasser ärmere Borsäure (Metaborsäure genannt) zurück:



$$H_3BO_3 - H_2O = HBO_2.$$

Erhitzt man diese zum Glühen, so verliert sie abermals Wasser und es entsteht das Anhydrid der Borsäure:



$$2\,HBO_2 - H_2O = B_2O_3.$$

Wenn man die Borsäure (H_3BO_3) längere Zeit bei einer Temperatur von 140 bis 160° erhält, so verliert sie mehr Wasser, als der Metaborsäure (HBO_2) entspricht, ohne jedoch bereits in das Anhydrid (B_2O_3) überzugehen; es wird eine zweite intermediäre Säure gebildet, welche aus 4 Mol. Borsäure nach der Gleichung:



$$4\,H_3BO_3 - 5\,H_2O = H_2B_4O_7$$

entsteht, eine Säure, welche insofern ein gewisses Interesse beansprucht, als das derselben entsprechende secundäre Natriumsalz die wichtigste Borsäureverbindung, der bekannte Borax, ist. Durch Vereinigung einer noch grösseren Anzahl von Borsäuremolecülen unter Austritt von mehr oder weniger Wasser können sich noch weitere intermediäre Borsäuren erzeugen, von denen sich verschiedene natürliche Borate ableiten lassen. (Vergl. auch S. 288 dieses Berichtes.)

Die Borsäure als solche findet eine nur beschränkte Anwendung; der grösste Theil der alljährlich fabricirten, bedeutenden Mengen dieser Säure wird zur Darstellung von Natriumborat, von Borax, verwendet.

Borax. Das borsaure Natrium, $Na_2B_4O_7$, kommt in zwei verschiedenen Formen in den Handel: als gewöhnlicher oder prismatischer Borax mit 10 Mol. Wasser und als octaëdrischer, Juwelier- oder Rindenborax mit 5 Mol. Wasser krystallisirt. Das letztere Salz erhält man, wenn man Boraxlösungen von bestimmter Concentration (30° B.) langsam abkühlen lässt; es beginnt dann bei 79° C. die Krystallisation von octaëdrischem

Borax und dauert fort, bis die Temperatur der Flüssigkeit bis auf 56° C. gesunken ist. Bei weiterer Abkühlung scheidet sich nur der gewöhnliche, d. h. zehnfach gewässerte Borax ab. Nach mehrstündigem Kochen der Lösung soll sich bei dem nachherigen Erkalten eine grössere Quantität von octaëdrischem Borax ausscheiden, selbst wenn die Temperatur etwas unter 56° C. sinkt. Zu der Fabrikation von gewöhnlichem oder prismatischem Borax stellt man sich verdünntere Lösungen von nur 20 bis 22° B. dar, lässt ebenfalls so langsam als möglich erkalten und sammelt die Krystallisationen, welche fallen, bevor die Flüssigkeit sich bis auf 27° C. abgekühlt hat; bei niederer Temperatur scheidet sich der Borax meist etwas gefärbt aus. Es resultirt hierbei nur das zehnfach gewässerte Salz. Eine möglichst langsame Abkühlung ist zur Erzielung grosser Krystalle unumgänglich nothwendig, auch bekommen die Krystalle im anderen Falle leicht Risse, zerbröckeln und springen beim Gebrauch zum Löthen. Nach Schwarzenberg [1]) sollen grosse Krystalle nur dann erhalten werden, wenn die Boraxlösung etwas mehr Alkali enthält, als der Zusammensetzung des Borax entspricht, weshalb man bei dem Umkrystallisiren dieses Salzes 5 p. C., nach anderen Angaben 12 p. C. vom Gewichte desselben an krystallisirter Soda hinzusetzt, wodurch zugleich in der unreinen Verbindung etwa vorhandene alkalische Erden entfernt werden.

Die Darstellung von Borax aus Borsäure ist eine ungemein einfache Operation, so lange man es mit reiner Borsäure zu thun hat; man braucht zu dem Ende nur kohlensaures Natrium und Borsäure zusammen in den durch die Zusammensetzung des Borax gegebenen Gewichtsverhältnissen in heissem Wasser aufzulösen, bis die Lösung die erforderliche Concentration erlangt hat, und bei dem darauf folgenden Krystallisirenlassen die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten.

Allein die rohe Borsäure des Handels ist weit davon entfernt, ein chemisch reines Präparat zu sein, sie enthält noch namhafte Mengen von Sulfaten des Ammoniaks (8 p. C. und mehr) des Magnesiums, Calciums, Natriums, zuweilen auch Chloride dieser Metalle etc. Diese unreine Säure wurde früher ausschliesslich auf nassem Wege durch Behandlung mit Soda in Borax umgewandelt. Das Verfahren, welches man anwendete, ist folgendes: 100 Thle. Borsäure erfordern 110 bis 120 Thle. krystallisirter Soda oder deren Aequivalent calcinirter Soda; man löst erst die Soda auf und trägt alsdann die Borsäure in Portionen von etwa 10 Pfd. ein. Die Einwirkung geschieht in einem Apparate, welcher gestattet, das mit der freiwerdenden Kohlensäure aus den Ammoniaksalzen der rohen Borsäure durch Soda gleichzeitig entwickelte Ammoniak in ein zweites mit Salzsäure oder Schwefelsäure gefülltes Gefäss zu leiten, um es als

[1]) Philipp Schwarzenberg: Die Borsäure; Bolley's Technologie, Bd. II, Gr. I, 61.

Ammonium-sulfat oder -chlorid zu gute zu machen. Die durch zehn- bis zwölfstündiges Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit wird in Bleigefässe, welche in Holzkästen einsitzen, zur Krystallisation abgezogen.

Die Mutterlauge kann bei den folgenden Operationen wieder verwerthet werden. Da aber die rohe Borsäure eine grosse Menge von Sulfaten enthält, welche sich sämmtlich mit Natriumcarbonat zu Glaubersalz umsetzen, so reichert sich dieses Salz in den Laugen bald so an, dass es herauskrystallisirt. Die Löslichkeit des Glaubersalzes ist bei 33° C. am grössten; es beginnt daher, selbst gesättigte Lösungen vorausgesetzt, erst auszukrystallisiren, nachdem sich der Borax fast vollständig abgeschieden hat. Man zieht aus diesem Grunde die glaubersalzreichen Boraxlaugen von den bereits ausgeschiedenen Boraxkrystallen ab, sobald die Temperatur auf 33° C. gesunken ist, lässt das bei weiterer Abkühlung sich ausscheidende Natriumsulfat in gesonderten Gefässen krystallisiren und ist alsdann im Stande, aus den Mutterlaugen der Glaubersalzkrystallisation durch geeignetes Verdampfen und abermaliges Abkühlen noch eine Quantität unreinen Borax zu gewinnen.

Neben der früher fast ausschliesslich und auch heute noch vielfach angewandten Methode der Boraxdarstellung auf nassem Wege kommt nach Berichten von G. Lunge[1]) in neuester Zeit ein Verfahren in Aufnahme, welches das zu erreichende Ziel auf trockenem Wege anstrebt. Zu diesem Ende schmilzt man rohe Borsäure mit dem halben Gewicht calcinirter Soda in einem Flammofen und leitet die entwickelten Gase (Kohlensäure und Ammoniak) in eine Verdichtungskammer. In letzterer schlägt sich alles Ammoniak als Ammoniumcarbonat nieder. Die Schmelze wird in eisernen Kesseln ausgelaugt, und die erhaltene Lösung nach der Klärung in kleinen Gefässen möglichst langsam abgekühlt, um gute Krystalle zu erzielen. Wie bei allen derartigen im Flammofen und eisernen Gefässen ausgeführten Operationen gelangt auch hier Eisen in die Lösung, welches in Form so fein zertheilten Oxydhydrats in der Flüssigkeit suspendirt ist, dass es sich durch Absetzenlassen allein nicht entfernen lässt. Lunge beschreibt indessen einen Kunstgriff, mit Hilfe dessen diese Abscheidung gleichwohl gelingt. Man versetzt nämlich die Boraxlauge mit einer kleinen Menge von Sodarückständen (40 Ctr. Lauge mit etwa ½ Kg der Rückstände), welche bekanntlich neben freiem Kalk und Calciumcarbonat vorwiegend Calciumsulfid enthalten. Die letztere Verbindung zersetzt sich mit dem Eisenoxydhydrat zu Eisensulfid und Kalkhydrat und gleichzeitig wird durch den Kalk eine kleine Menge Calciumborat aus der Lösung ausgefällt. Obgleich nun Eisensulfid ebenfalls eine sehr voluminöse und sich nur schwierig absetzende Substanz ist, so wird es

---

[1]) G. Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXI, 370; Wagn. Jahresber. 1865, 247.

doch von dem zugleich gebildeten dichteren unlöslichen Calciumborat mit niedergerissen, ein Umstand, welcher die völlige Klärung der Lösung in kurzer Zeit herbeiführt.

Natürliches Vorkommen von Borax und anderen borsauren Salzen. Das borsaure Natrium kommt in der Form des zehnfach gewässerten Salzes in der Natur vor und führt als Mineral den Namen Tincal. Es findet sich in Südamerika, vorzugsweise aber in Asien in Thibet, auf Ceylon, in Persien und in grosser Menge auch in Nordamerika in Californien und bleibt beim Austrocknen von Seen, in deren Wasser es enthalten ist, zurück. Die Fundorte in Thibet und Ceylon sind seit langer Zeit bekannt; der vor der Entwickelung der toscanischen Borsäureindustrie in den Handel kommende Borax entstammte ausschliesslich diesen Quellen.

Ueber die Entdeckung des californischen Vorkommens giebt Daubrée [1]) interessante Notizen:

Die Herren Veatch und Trask beobachteten im Jahre 1854, dass das Wasser gewisser Thermen Californiens beim Verdampfen Krystalle hinterliess, welche ihren äusseren Eigenschaften nach die grösste Aehnlichkeit mit Borax hatten und welche sich bei der später damit angestellten chemischen Analyse in der That als aus borsaurem Natrium bestehend erwiesen. Nachdem so der erste Anstoss gegeben war, fand man in der Nachbarschaft zahlreiche boraxhaltige warme Quellen auf; ein Jäger endlich entdeckte am Ufer des Clear Lake, in einer weissen staubigen Erde eingebettet, schöne Krystalle, welche ein Engländer, der früher in einer Boraxfabrik beschäftigt gewesen war, sofort als Borax erkannte. Das Wasser des Clear Lake erwies sich stark boraxhaltig und alsbald wurde eine californische Compagnie zur Ausbeutung dieses Boraxvorkommens gebildet.

Der Clear Lake [2]), welcher später auch Borax Lake genannt wurde, liegt auf einer kleinen Halbinsel Californiens, nördlich von San Francisco im Napathal. Er ist der mit Wasser angefüllte Krater eines erloschenen Vulcans, im Mittel 4000 Fuss lang und 1800 Fuss breit, und trocknet zu Zeiten fast vollständig aus [3]). 13 Gallonen Wasser liefern etwa 1 Pfd. krystallisirten Boraxes. Der Boden des Sees besteht aus einem bläulichen Schlamm, in welchem Boraxkrystalle eingebettet sind. Dieser Schlamm enthält nach Daubrée bis auf 3 m von der Oberfläche in 100 Theilen 15 Theile Borax, 28 Theile Natriumcarbonat und 8·25 Theile Kochsalz. Aus einer Tiefe von 20 m heraufgeholter Schlamm ergab bei der Analyse noch 3·5 p. C. Borax.

---

[1]) Daubrée, Rapports du Jury international de l'exposition universelle de 1867 à Paris, V, 226. [2]) Deutsche Industrieztg. 1867, 98. [3]) Arch. Campbell, Chem. News 1870, Nro. 535, 90; Dingl. pol. J. CXCVI, 584.

Zur Gewinnung des Borax senkt man eiserne Kästen in den See ein, entfernt das Wasser durch Auspumpen und gräbt danach den Boden aus.

Die fertig gebildeten Boraxkrystalle werden von chinesischen Arbeitern ausgelesen, den Rest laugt man mit Wasser aus und erhält nach dem Eindampfen neue Mengen von Boraxkrystallisationen.

Nach Philipps[1]) werden aus dem Borax-Lake täglich etwa 1500 Kg rohen Boraxes gewonnen. Derselbe besteht in 100 Theilen aus:

51·85	trockenem Borax,
45·44	Krystallwasser,
1·42	unlöslichen Substanzen,
0·06	Natriumsulfat,
0·08	Kochsalz,
1·15	Natriumphosphat.

Ein anderes erst neuerdings allgemeiner bekannt gewordenes Vorkommen von Borax ist das in dem Ourmiahsee in Persien. Das zur Boraxdarstellung verwandte Wasser dieses Sees enthält nach Hrn. Abich ½ p. C. Borax[2]).

Das wichtigste Borsäuremineral nach dem Tincal ist der Boronatrocalcit, welcher ein Doppelsalz von Calcium- und Natriumborat ist und welchem nach Rammelsberg die Formel:



$$Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18\ aq.$$

zukommt.

Grosse Lager dieses Minerals befinden sich in Chile und Peru in unmittelbarer Nähe des bekannten Natronsalpeterfeldes, bei Windsor auf Clifton in Neuschottland, an der Westküste von Afrika, und in Californien. Der Boronatrocalcit bildet meist zu Tage stehende Ablagerungen von sandiger Structur, welche reichlich mit Knollen von Haselnussgrösse bis zur Grösse eines Gänseeies vermischt sind.

Die Knollen haben auf dem Bruche ein strahlig krystallinisches, seideglänzendes Gefüge und sind meist von grau weisser, zuweilen auch von rein weisser Farbe.

Hr. H. Reck[3]) berichtet über die Boronatrocalcitlager in der Provinz Tarapaca in Peru. Dieses Mineral kommt in der dort befindlichen Pampa del Tamarugal sowohl an den Grenzen der Salpeterfelder als auch isolirt vor und findet sich in der Form von einzeln nebeneinander liegenden dicken Knollen in einer weichen, weisslichen, thonigen Sanderde eingelagert. Die Arbeiter, welche mit der Förderung beschäftigt werden, erkennen das Vorhandensein dieser Knollen an äusseren Anzeichen, zumal an der die Oberfläche bedeckenden dünnen

---

[1]) Philipps, Bull. Soc. d'Encour. Dec. 1869, 712; Chem. News 1870, Nro. 534, 82. [2]) Daubrée, in der bereits citirten Abhandlung. [3]) H. Reck, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, 228; Wagn. Jahresber. 1863, 352.

aber festen Kruste, welche aus einem Conglomerat von kalkigen, erdigen und Salztheilen besteht. Die Kruste wird beseitigt, worauf man die Knollen mittelst Schaufeln aus dem Sande, welcher oft bis auf 3 bis 6 Fuss tief damit angefüllt ist, herausarbeitet. Die ausgelesenen Knollen enthalten noch etwa 10 p. C. leicht entfernbare Feuchtigkeit; sie werden getrocknet und darauf, in Säcken verpackt, in den Handel gebracht.

Ueber das Vorkommen des Boronatrocalcits in Nevada macht Hr. O. Loew in einem zunächst für commercielle Zwecke besonders gedruckten Berichte, welcher bislang in wissenschaftliche Journale nicht übergegangen ist und welchen der Berichterstatter der Güte des Herrn Commercienraths Kaufmann in Berlin verdankt, ausführliche Mittheilungen, von denen die wichtigeren im Folgenden in den Worten des Verfassers wiedergegeben sind.

„Im nordwestlichen Theile Nevadas, in directer Nähe der Central-Pacific-Eisenbahn liegt 4500 Fuss hoch über dem Meeresspiegel Hot-springs, so genannt wegen der hier vorkommenden Quellen, deren Temperatur nahe dem Kochpunkt liegt. Die Luft ist im Allgemeinen trocken, es regnet selten von Mai bis October; die Temperaturdifferenzen sind bedeutend in kurzen Zeiträumen, und man hat solche von 20 bis 24° C. an ein und demselben Tage. Die Luft ist selten ruhig, fast immer herrschen heftige Winde, die oft einen Sandsturm hervorrufen, das Erdreich hoch in die Lüfte wirbelnd.

Das einzige Gewächs von einiger Höhe, das in grösserer Menge vorkommt, ist ein 2 bis 3 Fuss hoher Busch (*sage-brush* und *grease-wood*). Den nackten, trockenen, quarzigen Sandboden bedeckt kein Gras, und doch fand ich hier und da auf dem von der sonst so genügsamen Poa verschmähten Lava- und Sandboden, manche interessante Pflanze in Blüthe und ich sammelte etwa ein Dutzend Arten auf meinen Excursionen. Die Insectenwelt ist spärlich vertreten. Von den Wirbelthieren findet sich die flinke Eidechse, grau mit rothem Halsband; dann der sogenannte Hornfrosch, eine graue, schwarz und gelb getupfte, roth eingefasste, mit zwei Hörnern versehene Eidechse von der Breite einer Kröte (*Phrynosoma comatum*), ferner der Prärichase (*jackars rabbit*), der auf „*sage-brush*" als alleinige Nahrung angewiesen ist. Auch der Adler und wandernde Tauben finden sich vor.

So weit das Auge reicht, ist der Horizont von kahlen Bergen bedeckt, deren Hauptmasse eine schwarze, poröse, kieselsäurereiche Lava bildet, die schwer der Verwitterung unterliegt. Der Sandboden der Thäler sowohl wie der oft zu Tage tretende, meist ersterem unterliegende Thonboden ist häufig von Kochsalz und Glaubersalz durchdrungen, und wenn nach einem Regen der Boden trocken wird, so gewährt er den Anblick des blendend weissen, frischgefallenen Schnees. In einigen anderen angrenzenden Thälern ist es kohlensaures Natrium, selten salpeter-

saures Natrium, das den Boden durchdringt. Wo immer eine weisse Kruste auf der Oberfläche sich zeigt, ist das Volk mit der Bezeichnung „alkali“ bei der Hand.

Diese Salzefflorescenzen bilden eine charakteristische Erscheinung für eine weitreichende Gebirgskette. Im Sande finden sich in manchen Thälern dieses Gebirgs Nester und Schichten von mehr oder weniger verunreinigtem Boronatrocalcit. Ferner ist noch für dieses Gebirge die grosse Anzahl heisser Quellen bemerkenswerth. Hier, speciell in Hotsprings, befinden sich acht thätige heisse Quellen, von denen sieben kaum einige Fuss von einander liegen, die achte aber etwa 200 Fuss nördlich davon. Letztere hat ein Bassin von nahe 50 Quadratfuss und eine Quellenöffnung von $^3/_4$ Quadratfuss, eine Temperatur von 87·7° C., und ist bald mehr, bald weniger activ. Man führt dies auf den Einfluss des Mondes zurück; doch sah ich den Geiser auch thätiger werden, wenn der Mond nicht auf dieser Erdhälfte zu sehen war. Das Wasser hat einen schwach salzigen Geschmack und überzieht, wo es hinrieselt und verdunstet, Alles mit einer Kieselsäurekruste. Es ist völlig neutral und lieferte beim Abdampfen 0·2421 p. C. Salzrückstand, bestehend aus:

Doppeltborsaurem Natrium	0·0020
Chlornatrium	0·1349
Schwefelsaurem Natrium	0·0693
Eisenoxyd und Thonerde	0·0015
Schwefelsaurem Calcium	0·0047
Kieselsäure	0·0297.

Von den sieben ersterwähnten heissen Quellen hat nur eine einen bedeutenderen Umfang, sie kommt zwischen einem Felsenbette zu Tage und fliesst unter der Oberfläche wieder ab. Die Wassermenge scheint unerschöpflich; so viel Wasser man auch wegnimmt, das Niveau bleibt sich gleich. Die Temperatur beträgt 82·2° C. und da, wo der warme Dunst die Felsen behaucht, hat sich eine schleimige dunkelgrüne Kryptogame angesiedelt. In unmittelbarer Nähe der heissen Quellen wächst etwas Gras, hier eine so seltene Erscheinung, sowie einige andere Pflänzchen, die weiterhin auf trockenem Boden nicht fortkommen (*Polygonum aviculare*, *Thlaspi arvense*). Drei Fuss südlich vom grossen Bassin befindet sich ein zwei Fuss weites, senkrecht hinabführendes Loch, aus dem die heisseste Quelle kommt, sie hat 91·1° C. Gehen wir von diesen klaren Quellen etwas nördlich, so stossen wir in geringer Entfernung auf gelbliche und schmutzig bläuliche Haufen, in deren Centrum dampfendes Wasser ununterbrochen thätig ist, dick aufgeschlämmten Thon, der verschiedene andere Mineraltheilchen einschliesst, aus der Tiefe an die Oberfläche zu befördern. Solcher Schlammgeiser (*mudsprings*) zählte ich acht, doch sind sie nie alle zu gleicher Zeit thätig.

Einige hundert Fuss direct östlich von diesen heissen Quellen erhebt sich ein kleiner steiler Hügel, dessen Grundgestein Lava ist, das aber mit einer dicken, harten Kruste, porös wie Meeresschwamm, bald weiss, bald röthlich überzogen ist. Kein Zweifel, wir haben hier die Kieselsäureincrustationen eines ehemals mächtigen Geisers vor uns. Derselbe mag, wie jetzt noch die erst vor einigen Jahren entdeckten, über 200 Fuss hoch springenden Geiser Montanas, seine kochende Wassersäule mehrere hundert Fuss hoch in die Luft geschleudert haben, alles Umliegende mit Kieselsäure incrustirend und Glaubersalz, Gyps, Kochsalz und Borax im Thalgrund hinterlassend.

Solcher grosser Geiser muss es indess mehr als einen gegeben haben, denn drei Meilen südlich, in der Nähe von Boraxablagerungen, begegnete ich auf einem flachen Hügel einem Kraterrande, der einmal einem Geiser angehört haben musste.

In welcher geologischen Periode diese Geiser thätig waren, wird sich vielleicht durch das Studium einiger verkieselten Fossilien feststellen lassen; nach langem Suchen fand ich einmal eine undeutlich erkennbare verkieselte Molluske, die offenbar der jüngeren Periode angehört.

Die Thonschicht, die den letzteren Geiserkrater ausfüllte, gab starke Reactionen auf Salpetersäure, enthielt ausserdem Natriumchlorid und Natriumsulfat.

Was die Bildung des Boronatrocalcits betrifft, so muss dieser beim Verdunsten des Geiserwassers aus Gyps und Borax entstanden sein, und ich glaube, dass es leicht möglich sein wird, unter den richtigen Verhältnissen dieses Mineral aus Gyps und Borax künstlich zu reproduciren.

Die Boronatrocalcitablagerungen. Durch die Central-Pacific-Eisenbahn wird die Besitzung in einen westlichen und östlichen Theil getrennt. Auf dem westlichen Theile liegt das Stationshaus, auf dem östlichen das Fabrikgebäude, die heissen Quellen und das jetzt bearbeitete Boraxfeld.

Westliches Feld. Vom Stationshause direct westlich gehend, dann nordwestlich eine Strecke von nahe 1500 Fuss zurücklegend, zeigten mir die angestellten zahlreichen Nachgrabungen, dass die reichhaltigste Erde in den Sandhügeln zu finden sei, aber nicht in dem Thonboden, der diesen Sandanhäufungen unterliegt und zwischen demselben zu Tage tritt. Solcher Hügel von 40 bis 50 Cubikfuss Inhalt zählte ich im Durchschnitt 20 auf je 10 000 Quadratfuss, oder in anderen Worten: etwa 10 p. C. des westlichen und nordwestlichen Theils des westlichen Feldes sind gutes Boraxland; der östliche und mittlere Theil des westlichen Feldes enthält dagegen dieBoratablagerungen in einer gleichmässigen Schicht von 1 bis $1^1/_2$ Fuss Tiefe. Im südlichen Theile des westlichen Feldes, 400 Fuss Südwest, südlich vom Stationshause, stiess

ich auf einen ausgetrockneten Bach, in dessen Bett bis auf 2 Fuss Tiefe sich die reichhaltigste Ablagerung findet.

Man erkennt die Ablagerung sofort durch die vielen leichten, weissen, seideglänzenden Theilchen im grauen oder gelben Sande, die, wenn sie in grösseren Mengen vorkommen, ganze schneeballartige Klumpen bilden, von den Arbeitern „Cottonballs“ (Baumwolleballen) genannt.

Verschiedene Analysen, die ich mit Proben von diesem Felde anstellte, gaben 13 bis 32 p. C. Boronatrocalcit.

Die Mengen verarbeitbaren Materials sind auf diesem Felde ganz enorm, sie müssen hinreichen für einen grossartigen Betrieb auf wenigstens 25 Jahre, und müssen mehr als 20 000 Tonnen Borax liefern.

Oestliches Feld. Zwischen den heissen Quellen und diesem Felde liegen mehrere Lavahügel von $2^1/_2$ engl. Meilen Länge. Im Thalgrunde auf der südlichen Seite dieser Erhebungen befinden sich, in mehrere grosse Nester vertheilt, reichhaltige Boronatrocalcitablagerungen, an welche sich Glaubersalz- und Kochsalzlager, mit mehr oder weniger Sand oder Thon vermischt, anschliessen.

Im östlichen Theile dieses Feldes befindet sich die Eaglebutt, ein steiler Lavahügel von 60 Fuss Höhe; er bezeichnet die südöstliche Grenzmarke der Besitzungen. Hinter Eaglebutt liegt nur sehr wenig Borat. Von hier bis zu den früher benutzten Waschwerken und von da bis zur Eisenbahn liess ich nach allen Richtungen hin zahlreiche Nachgrabungen anstellen, um die Lage, Länge und Breite der Boratnester zu bestimmen. Die Tiefe der Lager fand ich sehr verschieden, meistens $^1/_2$ bis 1 Fuss tief, im südlichsten Neste auch hier und da 2 bis $2^1/_2$ Fuss.

Unter dem borathaltigen Sande befindet sich ein Thon, der absolut keine Spur Borat enthält; damit fällt die Hypothese von selbst zusammen, nach der die im Grunde befindlichen boratführenden Wasser, in die Höhe steigend, immer wieder von Neuem Borat ablagern sollen. Die Erscheinung des „Wiederausblühens“ bezieht sich einzig und allein auf das Glaubersalz, das, wenn die obere Schicht weggenommen wird, durch die Wärme des von der Sonne beschienenen Sandes in den darunter liegenden Schichten zum Auflösen gebracht wird und so, im eigenen Krystallwasser gelöst, an die Oberfläche steigt und da als weisse Kruste — verwittertes Glaubersalz — erscheint.

Nach einem Regen wird es, mit seinem Krystallwasser wieder versorgt, von Neuem einige Zoll tief in die Erde geführt und lagert sich mit 10 Mol. Wasser in kleinen Krystallen zwischen den Sandkörnern ab.

Während der vielen Nachgrabungen stiess ich öfters auf Klumpen von Glaubersalz, die zwei bis drei Pfund schwer waren.

Den Boratgehalt der verschiedenen Stellen fand ich von 10 bis 37 p. C. wechselnd und ich glaube ihn sehr gering anzuschlagen, wenn

ich behaupte, dass das Material im Durchschnitt 15 p.C. Borax geben muss. Auf diesem östlichen Felde müssen 1 400 000 Quadratfuss als gutes Boraxland angesehen werden, dessen Boratgehalt auf mindestens 10 000 Tonnen veranschlagt werden muss.

In Folgendem füge ich einige ausführliche Analysen bei:

1) mässig reiches Product, genommen südöstlich vom Waschwerk:

Boronatrocalcit	22·13
Natriumchlorid	2·80
Natriumsulfat	2·62
Calciumsulfat	6·17
Calciumcarbonat	3·01
Magnesiumcarbonat	0·79
Thon	19·70
Quarzsand	26·03
Wasser	15·04
	98·29
Spuren von Jod, Kali und Verlust	1·71
	100·00

Bemerkenswerth ist die wenn auch geringe Menge Jod; es wäre nicht unmöglich, dass irgendwo in der Nähe eine an Jod reichere Erde gefunden würde.

2) Analyse einer Probe vom östlichen Neste:

Calciumborat [1])	72·13
Calciumcarbonat	1·79
Calciumsulfat	Spur
Natriumchlorid	1·01
Natriumsulfat	0·55
Eisenhaltiger Thon	9·78
Quarzsand	49·02
Wasser	10·25
	99·53
Spuren von Jod, Kali, Magnesia, organischen Substanzen und Verlust	0·47
	100·00

[1]) Hier ist bemerkenswerth, dass verhältnissmässig geringe Mengen von Sulfaten des Calciums und Natriums vorhanden sind, sowie dass der Boronatrocalcit in borsaures Calcium verwandelt ist. Da diese Probe von einem kleinen Abhang genommen ist, so lässt sich annehmen, dass das durchsickernde Wasser eine Umsetzung zwischen Calciumsulfat und Boronatrocalcit bewerkstelligte, Calciumborat auf der einen, Natriumsulfat auf der anderen Seite erzeugend und das letztere auswaschend.

3) Analyse einer Salzkruste, südlich vom Waschwerk:

Natriumchlorid	30·06
Natriumsulfat	11·85
Boronatrocalcit	1·65
Quarzsand	37·75
Wasser	17·69
	99·00
Spuren von Kali, Magnesia etc. und Verlust (kein Jod)	1·00
	100·00

Im Anschluss an die Mittheilung des Hrn. Loew sei hier noch bemerkt, dass auch der Berichterstatter einige Male in die Lage gekommen ist, Proben von dem soeben beschriebenen Vorkommen zu analysiren; er erhielt in einem Falle eine grössere Quantität von rein weissen Boronatrocalcitknollen, in einem anderen ein dunkelgraues feuchtes borsäurehaltiges Salzgemisch zur Untersuchung. Die Knollen, von denen einige von sehr beträchtlicher Grösse waren, hielten eine geringe Menge Sand eingeschlossen, ihr Borsäuregehalt schwankte bei mit dem erhaltenen Material direct angestellten Analysen zwischen 40 bis 44·5 p. C., ihr Natrongehalt zwischen 5 bis 7 p. C., ihr Kalkgehalt zwischen 11 bis 14 p. C., ihr Wassergehalt zwischen 32 bis 36 p. C. Die Knollen enthielten ausserdem 1 bis 2 p. C. Kochsalz, die meisten wechselnde Mengen von Sulfaten und eine sehr geringe Menge Kali. Als bei einem besonders gut aussehenden Knollen die äussere Kruste abgehoben, die innere Masse leicht zerdrückt, die staubigen Theile durch Absieben entfernt und die auf dem Siebe zurückbleibenden Krystallschuppen für sich der Analyse unterworfen wurden, konnte zwar immer noch eine geringe Verunreinigung mit Kochsalz (0·8 p. C.) nachgewiesen werden, im Uebrigen aber wurden Zahlen erhalten, welche bei Berücksichtigung der Kochsalzverunreinigung mit den von Rammelsberg bei der Analyse des Boronatrocalcits von Iquique gefundenen, sowie mit den aus der Rammelsberg'schen Formel $Na_2B_4O_7 + 2\,CaB_4O_7 + 18$ aq. sich ableitenden Werthen bis auf wenige Zehntelprocente übereinstimmten.

Das oben erwähnte feuchte grauschwarze Salzgemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

Sand und unlöslicher Rückstand	25·81
Wasser	29·83
Eisenoxyd	0·89
Thonerde	1·05
Kalk	14·36
Magnesia	0·60
Schwefelsäure	17·42
Phosphorsäure	0·07
Kochsalz	1·46
Natriumoxyd	2·85
Borsäure	5·66
	100·00

Der Boronatrocalcit wird nur ausnahmsweise fast rein, nie absolut frei von Beimengungen gefunden; er enthält meist Einschlüsse von Kochsalz, Natrium- und Calciumsulfat. Er spaltet sich unter der Einwirkung von heissem und daher wohl auch unter andauernder Einwirkung von Wasser von gewöhnlicher Temperatur in lösliches Natrium- und unlösliches Calciumborat; es kann daher nicht überraschen, dass an der Stelle des ursprünglich vorhanden gewesenen Boronatrocalcits sich häufig Calciumborat findet. Bei den natürlichen Calciumboraten hat man zwei als besondere Mineralien, Rhodizit, $CaB_2O_4 + 2H_2O$, und Haycsin oder Hydroborocalcit, $CaB_4O_7 + 6H_2O$, unterschieden, und diese Namen, wie auch die folgenden: Tincalcit, Hydroborazit, wohl im Allgemeinen den calcium- und natriumborathaltigen Mineralien von verschiedenen Fundorten (z. B. afrikanischer Rhodizit) beigelegt. Kraut[1]) folgert nun aus den vorliegenden und aus von ihm selbst ausgeführten Analysen, dass bei Berücksichtigung der Einschlüsse die Zusammensetzung der sämmtlichen, von verschiedenen Fundorten stammenden und mit den soeben erwähnten Namen belegten Mineralien sich auf die Formel $2(CaNaB_5O_9) + 15H_2O$, welche er als eigentliche Formel des Boronatrocalcits aufstellt, zurückführen lasse.

Für die Technik ohne Bedeutung, weil nur vereinzelt und in geringer Menge vorkommend, sind die Borotitanate: Warwickit oder Enceladit, sowie die Borosilicate: Datolith, Botryolith, Danburit, Axinit und Turmalin.

Bemerkenswerth sind jedoch einige in Salzlagern vorkommende Borate, so der Boracit, $2(Mg_3B_8O_{15}) + MgCl_2$, welcher sich in Gyps und Anhydrit eingewachsen in den Steinsalzlagern von Lüneburg und Seegeberg in Holstein, der Stassfurtit[2]) $2(Mg_3B_8O_{15}) + MgCl_2 + H_2O$, welcher sich in dem Stassfurter Steinsalzlager findet und dort einige

[1]) Kraut, Arch. Pharm. CLXII, 25. [2]) Siehe auch: F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt. Halle 1864; und den unmittelbar folgenden Aufsatz von Dr. Frank über die Stassfurter Kaliindustrie.

Zeit lang verarbeitet worden ist. Beide kommen in zu geringer Menge vor, um eine technische Gewinnung von Borsäure lohnend zu machen, ihr Auftreten in den Steinsalzlagern ist jedoch, wie später gezeigt werden soll, für die Theorie der Boratbildung von Interesse.

Weitere Verarbeitung der Borsäuremineralien. Der gewonnene rohe Borax (Tincal) ist nicht ohne Weiteres zu verwenden, sondern muss vorher durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Der von China und Indien in Europa eingeführte bildet gewöhnlich kleine Krystalle von grünlich-blauer Farbe, welche mit einer fettigen, seifeartigen Materie überzogen sind. Die Entfernung der letzteren wird dadurch bewirkt, dass man die Krystalle vor dem Auflösen mit Kalkmilch behandelt, wodurch die Fettsubstanz unlöslich wird, oder dass man sie zunächst mit Natronlauge wäscht, so lange letztere gefärbt abläuft. Die Seife wird dadurch in Lösung gebracht und ist dann durch Abspülen mit Wasser leicht vollends zu entfernen.

Die aus dem Tincal dargestellten reinen Boraxkrystalle zeichneten sich vor den auf anderem Wege gewonnenen lange Zeit dadurch aus, dass sie beim Erhitzen ruhig schmolzen und namentlich bei der Berührung mit heissem Metall nicht umherspritzten. Diese Eigenschaft verdanken sie nach Stohmann's[1]) Ansicht Spuren von Fettsubstanz, welche Borax selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Die angedeuteten Uebelstände hat man heute jedoch auch bei dem künstlichen Borax durch sehr vorsichtige Krystallisation, zuweilen auch durch einen Zusatz von Tincallösung vollständig beseitigt.

Das einzige ausser dem Tincal bis jetzt technisch ausgebeutete Borsäuremineral ist der Boronatrocalcit, wenn man diesen Namen in der S. 335 erläuterten Weise gebraucht.

Der Boronatrocalcit wird ebenfalls ausschliesslich zur Darstellung von Borax verwendet.

Wenn man es mit einem verhältnissmässig reinen Mineral zu thun hat, so genügt es, dasselbe fein zu mahlen, in Wasser zu vertheilen und darauf so viel Soda hinzuzufügen, als zur Zersetzung des vorhandenen Calciumborats erforderlich ist. Man erhitzt alsdann einige Zeit auf 100°, lässt absetzen und zieht die erhaltene Boraxlösung zur Krystallisation ab. Das zurückbleibende Calciumcarbonat wird ausgewaschen und die abfallende schwache Lauge in späteren Operationen verwendet.

Leider enthält aber der Boronatrocalcit meist grössere Mengen von Gyps, welcher eine entsprechende Menge werthvoller Soda in verhältnissmässig werthloses Glaubersalz verwandelt; häufig sind auch grössere Mengen des letzteren Salzes fertig gebildet in dem anzuwen-

[1]) Muspratt's Chemie, bearbeitet von Bruno Kerl und F. Stohmann 3. Aufl., Bd. I, Lieferung 24, 1502.

denden Rohmaterial vorhanden und die Gegenwart desselben complicirt in unerfreulicher Weise die Darstellung des reinen Borax. Man hat versucht, das vorhandene Calciumborat durch eine entsprechende Menge Schwefelsäure in Gyps und lösliche Borsäure umzuwandeln und aus den erhaltenen Laugen, welche nun neben Borax wesentlich nur freie Borsäure enthalten sollten, durch Sättigen mit Natriumcarbonat direct Borax zu gewinnen; endlich hat man das Mineral vollständig mit Salzsäure zersetzt und zunächst krystallisirte Borsäure dargestellt, aber alle diese Methoden haben bislang nicht die gewünschten Erfolge gehabt.

G. Lunge[1]) hielt den letzten Weg noch für den vortheilhaftesten. Er empfahl, das Mineral zunächst zu pulvern und dann zu schlämmen, wodurch der schwerere Gyps sich von dem leichteren Boronatrocalcit unschwer trennen und sich gleichzeitig ein Theil der vorhandenen löslichen Salze (Kochsalz, Glaubersalz) entfernen lassen soll.

Das gemahlene und geschlämmte Material wurde zu dem Ende mit einer dem Gehalt des Minerals an Calcium- und Natriumborat entsprechenden Menge roher Salzsäure, sowie dem doppelten Gewicht Wassers siedend digerirt, bis dasselbe sich nahezu vollständig gelöst hatte. Die Lösung liess man alsdann in der Hitze absetzen, um sie noch heiss in die Krystallisirbehälter abzuziehen. Hier schied sich die Borsäure beim Erkalten fast vollständig aus, während Kochsalz und Chlornatrium in Lösung blieben. Die erhaltenen Borsäurekrystalle wurden schliesslich durch abwechselndes Waschen mit kaltem Wasser und Ausschleudern in einer Centrifuge von anhaftender Mutterlauge befreit.

Im Jahre 1867 berichtete Lunge[2]), dass ein englischer Fabrikant den Boronatrocalcit durch Soda aufgeschlossen habe, ohne einen Ueberschuss von letzterer zuzusetzen, theilte jedoch nähere Details über das dabei in Anwendung kommende Verfahren nicht mit.

O. Loew verwirft in einem zweiten Theile der früher erwähnten Abhandlung der grösseren Kostspieligkeit wegen die indirecte Darstellung von Borax aus Boronatrocalcit durch vorheriges Ausfällen von Borsäure, er nimmt auch von dem Schlämmen des Rohmaterials Abstand, weil dasselbe eine nur unvollständige Abtrennung des vorhandenen Gypses bedinge und der vorwiegend aus Sand bestehende erste Absatz eine grössere Menge von Boronatrocalcit (bis zu 8 p. C.) zurückhalte, während der im zweiten Absatz fallende Boronatrocalcit mit einem sehr lästigen, thonigen Schlamme gemengt erhalten werde. Versuche man, das geschlämmte Material durch Kochen mit Sodalösung umzusetzen, so sauge der schlammige Thon eine grössere Menge der entstehenden

[1]) G. Lunge, Wagn. Jahresber. 1865, 247; Dingl. pol. J. CLXXXI, 370.
[2]) G. Lunge, Wagn. Jahresber. 1867, 250.

Boraxlösung wie ein Schwamm auf und sei davon weder durch Absetzenlassen noch durch Abfiltriren oder Abpressen zu trennen.

O. Loew macht darauf aufmerksam, dass Gyps sich mit siedenden Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumborat mit gleicher Leichtigkeit unter Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat und Calciumborat auf der einen und löslichem Natriumsulfat auf der anderen Seite umsetzt und dass daher bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Gyps aus bereits entstandenen Boraxlösungen wieder unlösliches Calciumborat gefällt wird. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass gypshaltige Boronatrocalcite an siedendes Wasser zuweilen überhaupt kein Natriumborat, sondern nur Natriumsulfat abgeben, obschon das reine Mineral sich unter gleichen Verhältnissen stets in unlösliches Calciumborat und in gelösten Borax spaltet.

Während aber die soeben besprochenen Zersetzungen rasch und vollständig erst bei etwa 100^0, dagegen nur langsam und unvollständig bei niederer Temperatur erfolgen, geht die Wechselwirkung zwischen Boronatrocalcit und Soda schon bei einer weit unter dem Siedepunkte des Wassers liegenden Temperatur von Statten und kommt in kurzer Zeit zu Ende. Auf dieses Verhalten hat O. Loew eine neue Methode zur Darstellung von Borax aus Boronatrocalcit gegründet; er verfährt dabei wie folgt:

In zwei Kufen, welche so stehen, dass man deren Inhalt in einen Kessel ablaufen lassen kann, werden je 2000 Pfd. heisses Wasser und 350 Pfd. Soda gebracht, worauf man 1000 Pfd. rohen Boronatrocalcit einträgt und bei etwa 60^0 15 Minuten lang gut durchrührt. Die nach Verlauf eines Tages genügend geklärte Flüssigkeit zieht man in den Kessel ab und agitirt, nachdem man 2000 Pfd. heisses Wasser, 700 Pfd. Soda und 2000 Pfd. Boronatrocalcit hinzugefügt hat und die Temperatur der Flüssigkeit auf 60^0 gestiegen ist, das Ganze in der soeben beschriebenen Weise nochmals $^1/_4$ Stunde lang. Man lässt gut absetzen und bringt die klare Lauge in die Krystallisationsgefässe, in welchen bei 30 bis 32^0 der Borax zu krystallisiren anfängt. Nach etwa drei bis vier Tagen hat sich die ganze Menge dieses Salzes, welche bei der jeweilig herrschenden Temperatur zu krystallisiren vermag, abgeschieden; man trennt dann die Mutterlauge von den Krystallen und verwendet die erstere bei den folgenden Operationen statt des Wassers. Es empfiehlt sich jedoch, die obigen Verhältnisse in diesem Falle etwas abzuändern. Man versetzt am besten 4000 Pfd. auf 60^0 erwärmte Mutterlauge mit 850 Pfd. Soda und 2500 Pfd. Rohmaterial und verfährt im Uebrigen genau wie oben. Die Mutterlauge sollte nicht mehr als vier mal wieder benutzt werden, da dieselbe sich bald mit fremden Salzen und namentlich Glaubersalz sättigt, wodurch ihr Lösungsvermögen für Borax bedeutend verringert wird. Man trennt derartig mit fremden Salzen übersättigte Mutterlaugen, sobald die Temperatur derselben auf 33^0

gesunken ist, von eventuell ausgeschiedenen Boraxkrystallen und lässt zunächst das bei weiterem Erkalten krystallisirende Glaubersalz sich ausscheiden. Man kann die Flüssigkeit alsdann entweder bei weiteren Operationen wieder an Stelle des Wassers benutzen oder durch Abdampfen daraus neue Mengen von Borax gewinnen. Sollten Glaubersalz und Borax einmal zusammen krystallisiren, so erwärmt man das feuchte Gemisch beider auf 33 bis 35°, wodurch das Glaubersalz, welches bei dieser Temperatur in grösster Menge vom Wasser aufgenommen wird, sich in der geringen Menge in dem Gemisch mechanisch eingeschlossenen Wassers auflöst und vom zurückbleibenden Borax abgegossen werden kann. Beim nachherigen Raffiniren bleibt der Rest des Glaubersalzes in der Mutterlauge zurück.

Das Raffiniren selbst besteht in einem einfachen Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser, welchem man 5 p.C. Soda hinzugesetzt hat; nur muss man dabei, will man grosse und schöne Krystalle erzielen, für möglichste Ruhe und langsame Abkühlung Sorge tragen.

Das Auffinden so bedeutender Boronatrocalcitlager wie derjenigen in Hotsprings in Nevada, in Chile etc. berechtigt zu der Erwartung, dass der toscanischen Borsäureindustrie in Bälde eine in der That heilsame Concurrenz gemacht werde. Den Grund, dass dies nicht schon früher geschehen ist, hat man in dem sehr wechselnden Gehalt der Boronatrocalcite an Borsäure und in dem Umstande zu suchen, dass der grösste Theil der geförderten Boronatrocalcite zur weiteren Verarbeitung nach Europa geschafft werden musste. Wie aus dem Berichte O. Loew's hervorgeht, fängt man jedoch an, den Borax mit Vortheil an Ort und Stelle zu produciren, und wenn die dortigen Fabrikeinrichtungen auch noch äusserst primitiv und im hohen Grade der Verbesserung fähig sind, so darf man doch die Hoffnung hegen, dass die Industrie sich bald in wirksamerer Weise der erwähnten Vorkommen bemächtigen und durch rationellere Hebung des von der Natur dargebotenen grossen Schatzes die Borsäure und Borsäurepräparate zu geringeren, noch allgemeinere Anwendungen derselben gestattenden Preisen liefern wird. Die Natur dieser Körper befähigt sie hierzu im hohen Grade.

Bisher hat fast nur der Borax technische Verwerthung gefunden. Paupier[1]) hat sich in der letzten Zeit ein Verfahren zur bequemen Darstellung der Borate auch anderer Metalle patentiren lassen. Er versetzt zu diesem Zwecke die Chloride oder Nitrate der betreffenden Metalle mit Borax oder Boronatrocalcit und erwähnt dabei, dass die so gewonnenen Chrom-, Eisen- und Kupferborate mit Vortheil in der Malerei verwandt werden können. Calciumborat und Aluminiumchlorid geben, wenn man beide Substanzen bei 80 bis 100° aufeinander

[1]) Paupier, Ber. chem. Ges. 1873, 1138; Bull. Soc. chim. 1873, XIX, Nro. 7, 334.

einwirken lässt, eine syrupöse Lösung, welche, mit Zink-, Zinn- oder Bleioxyd gemischt, eine vorzügliche Glasurmasse bildet.

Ansichten über den Ursprung der in der Natur vorkommenden Borsäure und der borsauren Salze. Die leichte Zersetzbarkeit der Seite 323 angeführten Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Bors durch Wasser, namentlich bei höherer Temperatur, sowie das gleichzeitige Auftreten von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in den borsäurehaltigen natürlichen Dampfemanationen hatte früher zu der Hypothese geführt, dass die von den Wasserdämpfen fortgeführte Borsäure in der Tiefe vorhandenen, bedeutenden Lagern der obigen Verbindungen ihren Ursprung verdanke, und auch in letzterer Zeit ist O. Popp[1]) nochmals auf die Bildung von Borsäure aus Borstickstoff zurückgekommen. Aber weder Borstickstoff noch Schwefelbor sind bislang an irgend einem Orte der Erde als solche aufgefunden worden, ein Umstand, welcher derartige Hypothesen mindestens als sehr gezwungene erscheinen lässt.

Daubrée gelangt in dem Seite 327 erwähnten Berichte über Borsäure und natürliche Borate zu dem Schlusse, dass die Borsäure sich wahrscheinlich weit verbreiteter in der Natur findet, als man dies bisher geglaubt hat und dass sie vielleicht deshalb häufig unbemerkt geblieben ist und noch bleibt, weil sie in nur geringer Menge in Wasser und Wasserdämpfen oder in Verbindung mit Kalk gemischt mit einer grösseren Menge anderer Salze vorkommt und weil sie, besonders in der soeben erwähnten grossen Vertheilung, keine sofort in die Augen stechenden Eigenschaften besitzt. In der That gehört die Borsäure, namentlich wenn sie neben alkalischen Erden vorkommt, zu den Körpern, welche von angehenden Analytikern am leichtesten übersehen werden.

C. Nöllner[2]) macht auf das Vorkommen von Borsäure in den Steinsalzlagern sowohl als auch in den Salpeterlagern in Chile und Peru aufmerksam. Nach ihm sind die letzteren durch Verwesung aus dem grossen Ocean angeschwemmter stickstoffhaltiger Seetange auf einem eingetrockneten Meerwasserbassin entstanden; es erklärt sich dadurch auch der immer beobachtete Jodgehalt des Chilisalpeters (vgl. S. 137 u. S. 202 dieses Berichtes), sowie das Vorkommen nur geringer Mengen von Kaliumsalpeter in demselben, welches dem minimalen Gehalte der Seepflanzen an Kaliumverbindungen proportional ist.

Auch Borsäure ist nach Nöllner ein constanter Bestandtheil des Meerwassers, und die aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters sich ausscheidenden Borate, wie auch die in der Nähe der Salpeterlager und

---

[1]) O. Popp, Ann. Chem. Supplement VIII, 1 u. 5; Chem. Centralbl. 1870, 502. [2]) C. Nöllner, Journ. pr. Chem. CII, 463; Polyt. Centralbl. 1868, 229.

die in den Steinsalzlagern vorkommenden Borsäureverbindungen verdanken dieser Quelle ihren Ursprung. Es könnte auf den ersten Blick etwas auffällig erscheinen, dass die Borsäure, welche mit einigen der in dem Meerwasser in grösster Menge vorhandenen Metalle (Calcium, Magnesium) schwerlösliche Verbindungen bildet, sich in den Mutterlaugen desselben ansammeln soll; aber man beobachtet häufig, dass aus Lösungen von Salzgemischen, wenn man dieselben verdampft, die einzelnen Constituenten sich nicht immer nach dem Grade ihrer Löslichkeit geordnet ausscheiden, sondern dass in den zerfliesslichsten Salzen ein schwer lösliches eingeschlossen ist und umgekehrt. Man dürfe daher wohl annehmen, meint Nöllner, dass die chemische Umlagerung gewisser Bestandtheile einer Lösung erst bei einem gewissen Concentrationsgrade oder einer bestimmten Temperatur dieser Lösung stattfinde. So krystallisire z. B. aus den jodhaltigen Mutterlaugen des rohen Natronsalpeters plötzlich und ganz zuletzt nur Kalisalpeter, während bei einem Gemenge von reinem Natron- und Kalisalpeter der letztere sich doch stets zuerst ausscheide, ebenso werde zuweilen eine Abscheidung schwerlöslicher borsaurer Salze aus den sonst nur zerfliessliche Verbindungen enthaltenden Mutterlaugen der obigen Fabrikation beobachtet.

Das Vorkommen von Borsäureverbindungen in den Steinsalz- und Salpeterlagern ist, sobald man daraus auf einen geringen aber constanten Gehalt des Meerwassers an Borsäureverbindungen schliessen darf, im höchsten Grade interessant; denn nun sind es nicht mehr, wie zuerst F. Bischof, später auch Becchi[1]) und Andere annahmen, in dem von vulcanischen Dämpfen durchbrochenen Gestein ursprünglich vorhandene Calcium- oder Magnesiumborate, welche unter dem Einflusse des Wasserdampfs, der Kohlensäure und des Salmiaks (Bestandtheile der vulcanischen Dämpfe) etc. zersetzt werden, sondern wahrscheinlicher in Steinsalzlagern vorhandene Borsäureverbindungen, welche, wenn sie bei höherer Temperatur mit Wasserdampf in Berührung kommen, zerlegt werden und ihre Borsäure an die Wasserdämpfe abgeben. Eine secundäre Bildung von Calcium- und Magnesiumborat, welche Verbindungen man in dem von den Dampfemanationen durchbrochenen Gestein beobachtet hat[2]), bleibt hierbei nicht ausgeschlossen.

Auch Schwarzenberg[3]) hält es für wahrscheinlich, dass in Toscana Steinsalzlager durch vulcanische Thätigkeit im glühenden Zustande erhalten werden, dass Meerwasser in dieselben eindringe und in Dampf verwandelt aus den vorhandenen Boraten Borsäure frei mache und an die Oberfläche befördere.

---

[1]) Siehe hierüber den Aufsatz von Dr. Karl Kurtz, Seite 343 dieses Berichtes. [2]) Schmidt, Ann. Chem. Pharm. XCVIII, 271, CII, 190. [3]) Schwarzenberg, Bolley's Handbuch der Technologie, Bd. II, Gruppe I, 38.

Das gleichzeitige Vorkommen bedeutender Mengen von Kochsalz und Natriumsulfat etc. in den Boronatrocalcitlagern Californiens und Nevadas, sowie die Thatsache, dass man an den Stellen oder in der Nähe derselben, wo Borsäurequellen, Boraxseen oder Lager von Borsäuremineralien beobachtet worden sind, meist auch Steinsalzlager aufgefunden hat, stehen mit der angeführten Erklärung des Ursprungs der natürlichen Borsäure im Einklang.

Anwendungen der Borsäure und des Borax. Zu den bekannten Anwendungen des Borax beim Löthen von Metallen, zur Herstellung von Metalllegirungen, von Email, zum Glasiren in der Porcellan- und Thonwaarenfabrikation etc. sind in der letzten Zeit nur wenig neue hinzugekommen:

v. Kletzinsky[1]) empfiehlt, den Borax in der Färberei als Lösungsmittel in Wasser unlöslicher Farbstoffe (Krapp, Kino, Sandelholz, Drachenblut), sowie zum Fixiren unlöslicher Beizen zu verwenden. Im letzteren Falle verwandelt der Borax die Oxydhydrate in neutrale Borate, welche jedoch für Farben eine ebenso grosse Anziehungskraft als die ersteren besitzen. In Folge seiner Eigenschaft, Fettsäuren zu verseifen und Fette zu emulsiren, kann der Borax auch bei der Herstellung von Weissbädern benutzt werden. Charles[2]) will für ähnliche Zwecke eine Lösung von 2 Kg Borax in 500 l Wasser als Kuhkothsalz angewandt wissen.

Auch wird über die Verwendbarkeit des Borax an Stelle von Seife berichtet[3]). Die belgischen Wäscherinnen lösen in 45 l Waschwasser eine Hand voll gepulverten Borax auf und behaupten dadurch eine wesentliche Ersparniss an Seife zu erzielen.

Dem Borax hat man in der Glas- und Thonwaarenindustrie mit Vortheil Borsäure, ja auch natürlich vorkommenden, ausgelesenen Boronatrocalcit substituirt. Die Borsäure ist ferner seit einigen Jahren zur Bereitung von Manganborat, welches als Siccatif für Firnisse und Oelfarben dient, sowie zur Darstellung eines schönen Chromborats, welches als Farbe besonders in der Kattundruckerei verbraucht wird und unter dem Namen Smaragdgrün, Pannetiers Grün, *Vert Guignet* (vergl. auch den Aufsatz über Chromverbindungen in einem späteren Theile dieses Berichtes), in den Handel kommt, benutzt worden.

---

[1]) v. Kletzinsky, Mittheilungen aus dem Gebiete der Chemie. Wien 1865, 32; Wagn. Jahresber. 1865, 661. [2]) Charles, Bull. Soc. chim. 1866, 238. [3]) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 415.

Die Borsäurefabrikation in Toscana.

Von Dr. Karl Kurtz
in Stuttgart.

Stand der Borsäurefabrikation im Anfang des vorigen Decenniums. Der grösste Theil der in Europa verbrauchten Borsäure stammt aus der toscanischen Maremme. Es strömen dort bekanntlich an verschiedenen Punkten (Larderello, Castelnuovo, Sasso, Serrazzano, Lustignano, Lago zolforeo, Monterotondo und Travale) kochende Wasser, Wasserdampf und heisse Gase aus Erdspalten schon seit langer, aber geschichtlich nicht feststellbarer Zeit. Diese Wasser und Dämpfe (*soffioni*) enthalten kleine Mengen Borsäure, welche man gewinnt, indem man die Soffionen in sogenannten *Lagoni* durch Wasser streichen lässt. Dieses Wasser nimmt dann bis zu 2 p. C. an (krystallisirter) Borsäure (H_3BO_3) auf, worauf die Lauge in langen grosssen Pfannen aus Bleiblech concentrirt wird, bis die Borsäure auskrystallisirt. Als Heizmaterial dienen ebenfalls Soffioni, deren Mündung man überwölbt, um sie in Canälen oder Röhren unter die Pfannen führen zu können. Die Temperatur der Soffioni schwankt zwischen 90 und 120^0, doch herrscht eine 100^0 nahe Temperatur vor. Da die Ansicht Gazzeri's, dass in jenen Gegenden in einer gewissen Tiefe sich förmliche Dampfschichten finden müssten und dass man diese anbohren könne, sich bewahrheitet hat, sind seit Anfang der funfziger Jahre Dutzende von Bohrlöchern ausgeführt worden, deren Soffionen die nämlichen Eigenschaften zeigen, wie die natürlichen, ja gewöhnlich sogar sich reicher an Borsäure erweisen, als diese. In geognostischer Beziehung haben die Bohrlöcher nicht so viel Aufschluss gebracht, als man hätte erwarten können. Die durchsunkenen Schichten bieten nichts Charakteristisches. Es sind Sande, Thone, Trümmergesteine, in denen Kieselkalke und feuersteinartige Massen nicht selten vorkommen. Man rechnet sie gewöhnlich zum Eocän. Sie bergen grössere und kleinere dampferfüllte Räume und Spalten, oft in mehreren Schichten über einander. Trifft der Bohrer auf eine solche Spalte, so entsteht ein künstlich hergestellter Soffione. Dazwischen sind vielfach Nester von Borsäuremineralien eingebettet, namentlich Sassolin

(Borsäuretrihydrat), Larderellit (Ammoniumborat), Lagonit (Eisenborat), Hayesin (Calciumborat), seltener Natriumborat, natürlicher Borax; ihre steten Begleiter sind Ammoniumsulfat mit Magnesium- oder Natriumsulfat (Popp's Cerbolit, und Becchi's Boussingaultit). Die Einführung der Bohrlöcher hatte eine gewisse Steigerung der Borsäureproduction Toscanas zur Folge, namentlich auf Durval's Etablissement; der Betrieb wurde in vieler Beziehung dadurch erleichtert, aber die Hauptaufgabe, sämmtliche in den Soffionen befindliche Borsäure zu gewinnen, wurde und ist bis jetzt nicht gelöst worden. Larderel producirte Anfangs der sechsziger Jahre gegen 1 600 000 Kg, 1872 gegen 1 800 000; Durval damals gegen 100 000 Kg, jetzt mindestens 400 000 Kg. Aber eine viel grössere Menge an Borsäure geht verloren.

Fortschritte in der Fabrikation. Die Herstellung von Bohrlöchern geht auf den meisten Etablissements unausgesetzt vor sich, und man hat sich im Laufe der Jahre in der Technik des Bohrens auf Soffionen einigermaassen vervollkommnet. Besonders hat Durval am Lago zolforeo mehrere bedeutende Soffionen erbohrt. Einige derselben fördern auch Wasser, dessen Gehalt an Borsäure zwischen 0·1 bis 0·4 p. C. schwankt; solche Wasser kommen direct auf die Pfannen. Ebenso gelang es Durval, den Gehalt an Borsäure in dem einzigen grossen Lagone, der ihm zu Gebot steht, dem Lago zolforeo, bedeutend zu erhöhen. Schon früher hatte er alle äusseren Zuflüsse des Sees, dessen Wasser höchstens 0·05 p. C. an Borsäure enthielt, abgeleitet, den Spiegel des Sees dadurch tiefer gelegt und so an Terrain und Borsäure im Wasser des Sees gewonnen. Da man wusste, dass fast nur in einem, und zwar dem kleineren Theil des Sees sich Soffionenmündungen auf dem Grunde befinden, so trennte er diesen kleineren Theil des Sees durch einen Damm von dem grösseren. Der kleinere Theil des Sees, genannt *il cratere*, eigentlich nichts als ein grosser Lagone, hat jetzt eine Temperatur von 67°, eine Tiefe von circa 25 m und einen Gehalt von 0·2 bis 0·3 p. C. an Borsäure. Sein Wasser kommt direct auf die Pfannen. Der eigentliche See, *il lago*, hat eine Temperatur von 26° und nur einen Gehalt von 0·08 p. C. an Borsäure. Er dient zum Speisen des cratere. Durval producirt jetzt täglich circa 1200 bis 1500 Kg.

Man weiss aus Erfahrung, dass das Wasser eines Lagone nur bis zu einem gewissen, von Lagone zu Lagone wechselnden Grade mit Borsäure zu sättigen ist und dass die Quantität der Borsäure durch ein längeres Durchstreichen des Soffione nicht mehr, oder wenigstens nicht mehr proportional der Zeit zu vermehren ist. Man sucht den Grund davon gewöhnlich in der Temperatur des Wassers, indem man annimmt, dass wenn diese dem Siedepunkt, resp. der Temperatur des Soffione, nahe sei, die Gase und der Dampf in zu grossen Blasen

und mit zu wenig Contact das Lagonenwasser passiren und dabei nichts mehr an letzteres abgeben. Dabei ist freilich auch nicht aus dem Auge zu verlieren, dass die Dämpfe schon an und für sich nur höchst geringe Mengen (nach Schmidt 0·1 p.C.) Borsäure in Dampfform enthalten. Das in den Dämpfen vorkommende Ammoniak verhält sich, wie in Travale ausgeführte Versuche zeigten, ähnlich; auch dieses nimmt nach einiger Zeit in dem Lagonenwasser nicht mehr wesentlich zu. Dass eine niedere Temperatur die Absorption der Borsäure und des Ammoniaks begünstigt, dürfte den Betriebserfahrungen nach kaum zu bezweifeln sein. Um zu sehen, ob eine möglichste Vertheilung der Dampfblasen eine grössere Absorption veranlassen würde, liess Dr. Schwarzenberg einen Soffione nicht direct, sondern durch eine Röhre mit vielen kleinen Löchern in das Lagonewasser austreten, einen anderen durch einen Cokethurm passiren, aber der Gehalt der resultirenden Lösung war nicht nennenswerth höher. Allerdings gehören die Soffionen Travales schon an und für sich zu den ärmsten.

Das theuerste Betriebsmaterial der toscanischen Borsäurefabrikation ist unstreitig das Bleiblech, von dem Tausende von Centnern in den bis zu 125 m langen Pfannen stecken. Um diese Ausgabe wenigstens theilweise zu umgehen, hat Dr. Schwarzenberg auf den Lagonen von Travale Bassins mit Röhrenheizung einrichten lassen, welche die erste Hälfte des Abdampfens übernehmen, eine Einrichtung, die sich daselbst bewährt hat. Am wünschenswerthesten wäre es, wenn man die Borsäure ausfällen und damit das Abdampfen ganz umgehen könnte, allein zu diesem Zweck in Travale wiederholt mit Kalk vorgenommene Versuche scheiterten immer an der zu grossen Löslichkeit des Calciumborats. Man wird also vorläufig nach wie vor die Unmassen Wassers verdampfen müssen.

Nebenproducte. Der einzige neben der Borsäure in den Soffionendämpfen auftretende, nicht werthlose Körper ist das Ammoniak. Dieses ist in den Dämpfen wahrscheinlich als Einfachschwefelammonium enthalten, was meines Wissens L. Meyer zuerst gefunden und in seinem nicht gedruckten Bericht an Dr. Schwarzenberg (1871) mitgetheilt hat. Er liess nämlich zu Travale Soffionen durch Schwefelsäure streichen; dieselbe wurde nach einiger Zeit neutralisirt, ohne dass dabei irgend ein nennenswerther Niederschlag von Schwefel entstanden wäre. Der Verfasser hat diesen Versuch mehrfach wiederholt und viele Pfunde schwefelsauren Ammoniums auf diese Weise dargestellt. Das so erhaltene Ammoniumsulfat enthielt kaum eine Spur Borsäure, woraus sich schliessen lässt, dass die Anwesenheit von Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat in dem Lagonenwasser die Absorption der Borsäure nicht begünstigt. Das Ammoniak der Soffionen- und Lagonenwasser findet sich grossentheils in der

rohen Borsäure und zwar nach Popp gewöhnlich in Form eines Doppelsalzes von Ammonium- und Magnesiumsulfat [1]). Da die Mutterlaugen immer wieder auf die Pfannen (wenn schlechtere in das Klärbassin, wenn sehr schlechte in die Lagonen) zurückgegeben, also eigentlich vollständig aufgesotten werden, so sollte man erwarten, dass die rohe Borsäure noch unreiner wäre, als sie es in der That ist. Nach Popp (s. o.) scheint sich ein Theil des Doppelsalzes auf den Pfannen auszuscheiden; auch müssen die Larderel'schen Etablissements ihre rohe Borsäure mit einem Minimalgehalt, unter den sie nicht gehen dürfen, abliefern, woraus sich schliessen lässt, dass sehr schlechte Mutterlaugen irgendwie unschädlich gemacht werden. Nur in Travale wird eine Art Düngsalz aus den Wassern der oberen Lagonen und den Mutterlaugen der unteren producirt, welches etwa 50 p. C. Ammoniumsulfat enthält und zu 35 Frcs. pr. Kilocentner abgesetzt wird. Die anderen Etablissements erzeugen nur ausnahmsweise auf specielle Veranlassung Ammoniumsulfat.

Reinigung der Borsäure. Die Raffination der Borsäure geschieht am besten durch Umkrystallisiren. Ein einmaliges Umkrystallisiren genügt gewöhnlich. Zu Travale versuchte Becchi Borsäure umzusublimiren, was ihm auch gelang. Er entfernte das Ammoniumsalz durch Erhitzen, füllte die ausgeglühte Borsäure in eiserne Retorten, erhitzte dieselben durch Holzfeuer und leitete Wasserdampf (Soffionendampf) über die Borsäure. Der Dampf nahm einen Theil derselben mit und setzte ihn wieder in dazu bestimmte Kammern ab. Becchi erzielte so eine chemisch reine Borsäure, aber die Kosten waren viel zu hoch, um diese Reinigungsmethode im Grossen einführen zu können.

Ursprung der Soffionen und der Borsäure. Früher war man geneigt, die Quelle der Borsäure, des Ammoniaks und der Wärme in einer Schicht Schwefelbor oder Borstickstoff zu suchen, welche in Berührung mit Wasserdampf sich unter Entwickelung von Wärme, Borsäure und Ammoniak resp. Schwefelwasserstoff zersetze; gegenwärtig hat aber die Ansicht, dass die Soffionen vulcanischen Ursprungs seien, die Oberhand gewonnen (vergl. auch S. 340). Popp nimmt für die Soffionen Toscanas ähnliche Verhältnisse in Anspruch, wie für die Insel Volcano, in deren Krater man Borsäure, Salmiak und Mascagnin findet und betrachtet die Borsäuremineralien, auf die man beim Bohren trifft, als secundäre Producte. In dem Krater nimmt er die Anwesenheit von Borstickstoff und Titanstickstoff an, die durch Einwirkung von Wasserdampf in Ammoniak und die resp. Säuren zerlegt würden. Die italienischen Gelehrten Guerazzi, Becchi [2]), Meneghini [3]) und Andere [4]) vertreten

---

[1]) Popp, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 5. [2]) Becchi, Studj sulla formazione dei Soffioni boraciferi di Travale. [3]) Meneghini, Sulla produzione dell'acido borico dei Conti de Larderel. [4]) Vergl. G. vom Rath, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1872, 141 u. Dingl. pol. J. CCXII, 493.

die Hypothese, dass die Schwefelwasserstoff- und Dampfexhalationen ihre Existenz Vorgängen verdanken, welche von denen verschieden sind, die das Auftreten der Borsäure in den Soffionen veranlassen; Becchi und Guerazzi sehen die Borsäurequelle in einer Schicht Hayesins (Calciumborat), ohne aber die Möglichkeit des Vorhandenseins anderer Borsäuremineralien leugnen zu wollen. Das Ammoniumsulfat entsteht nach Becchi in Folge Schönbein'scher Reactionen, indem sich aus aspirirter Luft und Wasserdampf salpetrigsaures Ammonium bildet, welches durch den Schwefelwasserstoff in Ammoniumsulfat und Stickstoff übergeführt wird. (Nach Meyer (s. o.) enthalten aber die Dämpfe Schwefelammonium!) Dabei kann man immer noch annehmen, dass das Material zur Bildung der Schichten von Borsäuremineralien ursprünglich aus einer vulcanischen Quelle stamme und ähnlichen Vorgängen, wie die auf der Insel Volcano sein Dasein verdanke.

Anderweitige Quellen von Borsäure. An der Westküste Südamerikas, in Peru und Chile, kommen meist unter ähnlichen Verhältnissen wie der Natronsalpeter, grössere Mengen Boronatrocalcits vor. Es ist dies ein Mineral von wechselnder Zusammensetzung und wechselndem Gehalt an Borsäure (12 bis 50 p. C.). Unter dem Namen Rhodicit kommt auch aus den Küstenstrichen Afrikas ein ähnliches Mineral. Wenn die Preise der toscanischen Borsäure, die vollständig monopolisirt ist, sehr hoch sind, so lohnt es sich, diese Materialien zur Borsäurefabrikation zu verwenden. Man mahlt und schlemmt den Boronatrocalcit und löst ihn heiss in circa $^2/_3$ seines Gewichts roher Salzsäure auf. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil der Borsäure aus, die man abtropfen lässt, mit Wasser einmal nachwäscht und ausschleudert, wodurch sie fast vollständig rein erhalten wird. Die in der Mutterlauge gebliebene Borsäure fällt man mit Kalk aus.

Wie in Centralasien, so finden sich auch in Californien boraxhaltige Seen (vergl. S. 329), aus denen eine Art Tincal genommen wird, der wie der Boronatrocalcit auf Borsäure verarbeitet werden kann. Es ist dies in Californien vor Allem der Borax Lake oder Clear Lake, dessen Grund mit Krystallisationen von Borax bedeckt ist. Man rammt in denselben eiserne Kästen ein, pumpt diese aus und gräbt den Grundboden des Sees aus, welcher sodann ausgekocht wird. Die Production soll so gross sein, dass sie den Bedarf der Vereinigten Staaten an Borax deckt.

Wie die Borsäure Durval's und Larderel's, so sollen auch die anderen Rohmaterialien von den nämlichen Personen in England bereits durch Contracte monopolisirt sein. Hierin ist vielleicht der Grund zu finden, dass jene Rohmaterialien so selten und in so geringer Menge in deutschen Häfen anlangen und dass die Nachfrage nach Borsäure in Deutschland fortwährend eine rege ist.

Auszeichnungen für Borpräparate auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Italien.

Larderel, Federigo conte de, e Co. *Livorno* [30] Borsäure.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

Jannasch, Hugo *Bernburg* [56] Borate und Phosphate.

Errata.

S. 49, Col. 4 lies: Der Berechnung nach zur vollständigen Oxydation *der organischen Substanz* erforderlichen Sauerstoff statt: Der Berechnung nach zur vollständigen Oxydation erforderlichen Sauerstoff

S. 54, Z. 24, 27, 30 von Oben lies: 2940 Thln. statt: 2·940.

S. 57, Z. 21 ff. von Oben lies:

Zuträglich	1) Quellwasser 2) Tiefbrunnenwasser	vortrefflichen Geschmacks.
	3) Bergland Tagewasser	ziemlich guten Geschmacks.
Verdächtig	4) Regenwasser 5) Tagewasser von cultivirtem Land	ziemlich guten Geschmacks.

S. 61, Col. 8 sind die Decimalpunkte wegzulassen.

S. 61, Z. 2 von Oben lies: klar und *guten Geschmacks* statt: klar und trinkbar.

S. 62, Z. 19 von Unten lies: Seewasser*tröpfchen* statt: Seewasserbläschen.

S. 62, Z. 13 von Unten lies: *Tröpfchen* statt: Bläschen.

S. 63, Z. 24 von Unten lies: Stretford Road *bei Manchester* statt: Stretford Road.

S. 63, Z. 13 von Unten lies: *3077* Gallonen statt: 3·077 Gallonen.

S. 70, Z. 7 von Unten lies: in einem *ziemlich* constanten statt: in einem constanten

S. 72, Z. 4 von Unten lies: *Land* statt: Sand.

